



Untersuchungen zur Strahlenstabilität des Röntgenspeicherleuchtstoffes CsBr:Eu²⁺

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Jörg Zimmermann

aus Groß-Gerau

Referent: Prof. Dr. Heinz von Seggern

Korreferent: Prof. Dr. Hartmut Fieß

Tag der Einreichung: 19. Oktober 2005

Tag der mündlichen Prüfung: 09. Dezember 2005

Darmstadt 2005

Für Felix

Verwendete Begriffe, Abkürzungen und Symbole

a	Abstand eines Elektrons in einer Anionlücke zu den nächsten Nachbarionen	[m]
A_0	Untergrundintensität beim Ausleseverhalten	[w. E.]
A_1, A_2	Anfangsintensitäten der beiden Komponenten beim Ausleseverhalten	[w. E.]
ap	Anterior-posterior (Strahlengang in der Medizin: von vorne nach hinten)	
Auslesedosis	Die für den Vergleich der PSL-Empfindlichkeit jeweils gleiche applizierte Röntgendosis	[Gy]
α	Absorptionskoeffizient	[w. E.]
d	Ausdehnung des F- bzw. M-Zentrums (in der Mollwo-Beziehung)	[Å]
D	Anionradius	[Å]
Dipol	Komplex aus einem Eu^{2+} und einer Kationvakanz	
E	Energie	[eV]
E_a	Aktivierungsenergie	[eV]
E_g	Zweifach entartetes Energieniveau des angeregten Zustandes $4f^65d$ des Eu^{2+} in kubischer Gitterumgebung	
\hbar	Plancksche Konstante $1,054589 \cdot 10^{-34} \text{Js}$	
I	Intensität	[w. E.]
I_0	Intensität (Ausleselicht am Probenort)	$[\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}]$
LD ₅₀ , IPR-RAT	Laterale Dosis 50 % tot, intraperitoneal Ratte	
$[\text{Li}^+]^0$	Ein im Kationuntergitter substituiertes Li^+ -Ion, dass als neutraler Elektronfänger fungiert	
Li-NIP	Li^+ -codotierte NIP	
λ	Wellenlänge	[nm]
λ_{max}	Wellenlänge maximaler Anregung für das F- bzw. M-Zentrum	[nm]
m	Masse des Elektrons	[kg]
μ	Linearer Schwächungskoeffizient	$[\text{cm}^{-1}]$

NIP	Needle-like Image Plate (Nadelstrukturierte Bildplatte)	
NIR	Nahes Infrarot	
NL	Nachleuchten	
OED	Ortsempfindlicher Detektor	
PL	Photolumineszenz	
PL-NL	Photolumineszenz-Nachleuchten	
PSL	Photostimulierte Lumineszenz	
PSL-NL	Nachleuchten bei Photostimulierter Lumineszenz	
R	Remission (diffuse Reflexion)	
REM	Rasterelektronenmikroskop	
ρ	Dichte (des bestrahlten Materials)	[g/cm ²]
S	Distanz zwischen zwei nächstliegenden Anionen	[Å]
SE	Sekundärelektronen	
SE	Seltene Erden	
Strahlenschädigungs- dosis	Gesamte applizierte Röntgendosis	[Gy]
σ	Wirkungsquerschnitt	[cm ²]
Trimer	Konfiguration aus drei (Eu ²⁺ -V _{Cs})-Dipolen	
t	Zeit	[s]
T _{2g}	Dreifach entartetes Energieniveau des angeregten Zustandes 4f ⁶ 5d des Eu ²⁺ kubischer Gitterumgebung	
TSL	Thermisch Stimulierte Lumineszenz	
τ_{auslesen}	Optische Auslesekonstante	[ms]
τ_{Fluo}	Lebensdauer der Fluoreszenz bei UV-Anregung	[ns]
τ_{PSL}	Lebensdauer der Photostimulierten Lumineszenz	[ns]
τ_1, τ_2	Zeitkonstanten der beiden Komponenten beim Ausleseverhalten	[ms]
w. E.	Willkürliche Einheiten	
XRD	x-ray diffraction (Röntgendiffraktometrie)	
Z	Ordnungszahl (der Elemente)	

Diskutierte Zentren und spezielle Absorptionsbanden

F-Zentrum	Anionleerstelle die mit einem Elektron besetzt ist
F'-Zentrum	Anionleerstelle die mit zwei Elektronen besetzt ist
F _A -Zentrum	Ein F-Zentrum, dass durch ein gegenüber den monovalenten Gitterkationen kleineres monovalentes Kation gestört ist
F _{A1}	Hochenergetische Absorptionskomponente des F _A -Zentrums
F _{A2}	Niederenergetische Absorptionskomponente des F _A -Zentrums
F _Z -Zentrum	Komplex aus einem (Eu ²⁺ -V _{CS})-Dipol und einem F-Zentrum
F _Z -K ⁺ -Zentrum	Komplex aus F _Z -Zentrum und K ⁺ -Verunreinigung
F _Z -Li ⁺ -Zentrum	Komplex aus F _Z -Zentrum und Li ⁺ -Verunreinigung
H-Zentrum	Einfach negativ geladenes Anionenmolekül mit dem Ladungsschwerpunkt auf einem regulären Anionenplatz
K-Band	Neben der F-Zentrenbande zusätzliche Anregungsbande des F-Zentrums
L-Bänder	Neben der F-Zentrenbande zusätzliche Anregungsbanden des F-Zentrums
M-Zentrum	Zwei gekoppelte F-Zentren
M'-Zentrum	M-Zentrum mit zusätzlichem Elektron
M _{Eu} -Zentrum	Komplex aus (Eu ²⁺ -V _{CS})-Dipol und M-Zentrum
N-Zentrum	Vier benachbarte F-Zentren
R-Zentrum	Drei benachbarte F-Zentren
V _k -Zentrum	Einfach negativ geladenes Anionenmolekül mit dem Ladungsschwerpunkt auf einem Zwischengitterplatz

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	3
1.1	Hintergrund.....	3
1.2	Problemstellung	8
2	Der Speicherleuchtstoff CsBr:Eu²⁺	10
2.1	Physikalische und chemische Eigenschaften	10
2.2	Speicher- und Auslesemechanismus	11
2.2.1	Konversion der ionisierenden Strahlung	11
2.2.2	Bildung von Elektron/Loch-Paaren	12
2.2.3	Ausleseprozess	14
2.2.4	Rolle des Aktivators	16
2.3	Farbzentren.....	19
2.3.1	Das F-Zentrum	19
2.3.2	Das F'-Zentrum	21
2.3.3	F _A -Zentren.....	21
2.3.4	Das M-Zentrum	22
2.3.5	Sonstige Zentren.....	24
3	Experimentelle Methoden.....	25
3.1	Probenherstellung.....	25
3.1.1	Herstellung von Pulverpresslingen	25
3.1.2	Aufdampfverfahren.....	25
3.1.3	Methoden der Prozesskontrolle.....	26
3.1.3.1	Rasterelektronenmikroskopie.....	26
3.1.3.2	Röntgendiffraktometrie.....	27
3.2	Optische Charakterisierung	27
3.2.1	Photolumineszenz.....	27
3.2.1.1	Fluoreszenz	28
3.2.1.2	Nachleuchten bei UV-Anregung.....	28
3.2.1.3	Anregungsspektren	28
3.2.2	Stimulationsempfindlichkeit.....	29
3.2.2.1	Intensitätsmessung an einem kommerziellen Auslesegerät.....	29
3.2.2.2	PSL-Anregungsspektren	29
3.2.2.3	Tiefemperatur-PSL.....	30
3.2.2.4	Zeitliches Ausleseverhalten	31
3.2.3	Photostimulierte Lumineszenz	33
3.2.3.1	Photostimulierte Fluoreszenz.....	33
3.2.3.2	Photostimuliertes Nachleuchten.....	33
3.2.4	Lebensdauer des angeregten Zustandes im Aktivator	33
3.2.4.1	Lebensdauer bei direkter Anregung des Aktivators	34
3.2.4.2	Lebensdauer bei Photostimulierter Lumineszenz	35
3.2.5	Remission	35
3.2.6	Thermisch stimulierte Lumineszenz	36

4	Untersuchungen zur Strahlenstabilität	38
4.1	Befund der strahlungsinduzierten Degradation	38
4.1.1	Abnahme der PSL-Empfindlichkeit.....	39
4.1.2	Untersuchung des optischen Wirkungsquerschnittes.....	40
4.1.3	Abnahme der Eu^{2+} -Fluoreszenz.....	43
4.2	Verlust von aktivem Eu^{2+}	45
4.2.1	Kanäle der strahlungslosen Rekombination	45
4.2.2	Oxidation des Aktivators	48
4.2.3	Agglomeration und Trimer-Bildung.....	50
4.2.4	Beteiligung der Trimer-Konfiguration am PSL-Prozess.....	54
4.3	Defektinduzierte Eu^{2+}-Mobilität	58
4.3.1	Identifikation unterschiedlicher Defektzentren.....	58
4.3.2	Rolle der F^{\cdot} -Zentren im Schädigungsprozess	62
4.4	Codotierung als Methode zur Stabilisierung	65
4.4.1	Substitution im Anionenuntergitter	65
4.4.1.1	Substitution mit Halogeniden	65
4.4.1.2	Substitution mit Carbonat.....	66
4.4.2	Substitution im Kationenuntergitter	67
4.4.2.1	Substitution mit Seltenen Erden.....	67
4.4.2.2	Substitution mit Alkali- und Erdalkalimetallionen.....	68
4.5	Li^+ als Stabilisator gegen Strahlenschädigung	69
4.5.1	Charakterisierung der Degradation	69
4.5.1.1	Verhalten des optischen Wirkungsquerschnittes	69
4.5.1.2	Verlust von aktivem Eu^{2+}	70
4.5.1.3	Nachleuchten der photostimulierten Lumineszenz.....	71
4.5.1.4	Nachleuchtspektren bei direkter Anregung des Aktivators.....	72
4.5.2	Untersuchungen zur Aktivatorumgebung	72
4.5.3	Zentrenstypen.....	75
4.5.4	Korrelierte Zentren	81
4.5.5	Modell zur Strahlenstabilisierung von CsBr:Eu^{2+}	83
4.5.6	Bildung möglicher Ausscheidungsphasen.....	86
4.6	Technologische Aspekte zur Realisierung codotierter NIPs.....	88
4.6.1	Auswirkung der Codotierung auf das Nadelwachstum.....	88
4.6.2	Informationsstabilität	91
5	Zusammenfassung	94
6	Ausblick	96
7	Literatur.....	98

1 Einleitung und Motivation

Mit der Entdeckung der Röntgenstrahlung durch W. C. Röntgen [Rön1896] vor mehr als 100 Jahren wurde der Medizin die Möglichkeit eröffnet, ohne Operation in den menschlichen Körper zu sehen. Bald wurde aber auch die Gefahr erkannt, die eine erhöhte Belastung des Körpers mit Röntgenstrahlen in sich birgt. Darum werden bis heute Anstrengungen unternommen Materialien und Systeme zu entwickeln, die hoch auflösende Röntgenbilder bei gleichzeitig geringer Strahlenbelastung für den Patienten ermöglichen. Diesbezüglich haben nadelstrukturierte Bildplatten auf Basis des Röntgenspeicherleuchtstoffes CsBr:Eu^{2+} hohes Potenzial. Einer kommerziellen Anwendung steht jedoch die geringe Strahlenstabilität dieses Materials im Wege. Die folgenden Ausführungen beleuchten den Hintergrund für die Auswahl von CsBr:Eu^{2+} und greifen das Problem der geringen Strahlenstabilität auf. Die Aufklärung der Ursache und die Lösung dieser Strahlenstabilität sind Motivation für die vorliegende Arbeit.

1.1 Hintergrund

Bis in die 1990er Jahre wurden in der medizinischen Diagnostik für Röntgenaufnahmen ausschließlich Film-Foliensysteme verwendet. Sie stellen eine Kombination aus einer szintillierenden Folie und einem lichtempfindlichen Film dar. Der Szintillator wandelt dabei absorbierte Röntgenstrahlung in sichtbares Licht und belichtet damit den Film. Dieser beinhaltet photosensitive Silberhalogenid-Körner, wobei jedes dieser Körner durch Absorption von ca. vier Lichtquanten nach dem Entwicklungsprozess komplett geschwärzt erscheint. Durch diese chemische Verstärkung ist der Dosisbereich, in dem ein kontrastreiches Bild erzeugt werden kann – der so genannte dynamische Bereich – auf zwei bis drei Größenordnungen beschränkt [Seg98], [Tho91a]. Allerdings ist die räumliche Auflösung des Films wegen seiner geringen Dicke und der dadurch minimalen Lichtstreuung bis heute unübertroffen.

In der heutigen Zeit werden vermehrt Röntgenspeicherleuchtstoffe eingesetzt. In diesen Materialien werden bei der Absorption von Röntgenstrahlung Elektron/Loch-Paare erzeugt, die getrennt voneinander in Haftstellen eingefangen (getrappt) werden und so ein latentes Bild erzeugen. Das Auslesen des Bildes erfolgt durch

lokale optische Anregung (Photostimulation), wobei Elektron und Loch wieder miteinander rekombinieren. Die dabei frei werdende Energie wird resonant auf ein Leuchtzentrum (Aktivator) übertragen, welches dadurch zur Emission von Licht angeregt wird. Dieser Prozess wird als Photostimulierte Lumineszenz (PSL) bezeichnet. Das resultierende Röntgenbild kann auf diese Weise Punkt für Punkt digital ausgelesen werden. Gegenüber einem Film, der bei Fehlbelichtung unwiderruflich zu geringe oder zu starke Schwärzung aufweist, kann dies bei einem digitalen Bild bei Bedarf durch eine Bildbearbeitungssoftware kompensiert werden [Sch97]. Durch den direkten Absorptionsprozess im Röntgenspeicherleuchtstoff ergibt sich in der Praxis ein dynamischer Bereich von bis zu acht Größenordnungen, in dem die Erzeugung eines kontrastreichen Bildes möglich ist. In der medizinischen Anwendung bedeutet das für den Patienten eine geringere Strahlenbelastung bei der Aufnahme von Organen und Knochen. Skelettaufnahmen werden beispielsweise im Röntgeninstitut des Tiefenaspitals Bern bei Verwendung von Röntgenspeicherleuchtstoffen nur noch mit 18 % der ursprünglichen Dosis angefertigt (z. B. Knie ap: konventionell 50 kV/20 mAs, digital 72 kV/2,5 mAs) [Sch97].

Neben einer geringen Strahlenbelastung für den Patienten werden an einen Speicherleuchtstoff, besonders im Hinblick auf die Anwendung in der Medizin, weitere Anforderungen gestellt [Gur96], die im Folgenden aufgeführt sind:

- Hohe Lichtausbeute bei der PSL für ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis
- Emissions- und Anregungsbänder müssen spektral gut voneinander getrennt sein, sodass Anregungs- und Ausleselicht optimal separiert werden können
- Schnelles Abklingen der PSL für schnelles Auslesen
- Stabile Speicherung der Information zur Vermeidung von Informationsverlust zwischen Aufnahme und Auslesevorgang
- Lineare Abhängigkeit der PSL-Empfindlichkeit von der aufgetragenen Dosis, d. h. hoher dynamischer Bereich
- Gutes Röntgenabsorptionsvermögen zur Verringerung der benötigten Dosis für die Erzeugung qualitativ hochwertiger Bilder

Außerdem sollte ein Speicherleuchtstoff weitere Anforderungen erfüllen, die eine kommerzielle Anwendung ermöglichen:

- Strahlenstabilität
- Chemische Stabilität, insbesondere gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff
- Herstellbarkeit großer, homogener Bildplatten

Im Folgenden ist eine kleine Auswahl von Speicherleuchtstoffen aufgelistet, die im Anschluss auf ihre Tauglichkeit bezüglich der oben aufgeführten Anforderungen hin kurz besprochen werden:

- ▶ BaFBr:Eu²⁺ [Son83], [Seg88]
- ▶ CsBr:Eu²⁺ [Sch01c], [Hac02a], CsBr:Ga⁺ [Rog00], RbBr:Eu²⁺ [Sch01c], RbBr:Tl⁺ [Gur96], RbCl:Eu²⁺/Ce³⁺ [Kni98, S.25], RbJ:Tl⁺ [Rog96]
- ▶ KBr:Eu²⁺ [Ped00], KCl:Eu²⁺ [Che01], [Jag98]
- ▶ Glaskeramik (auf ZrF₄-Basis) [Edg01], [Edg04], [Sch00], [Sch01a]
- ▶ Glas [Qiu97a], [Qiu97b], [Qiu97c]

Die meisten der aufgeführten Speicherleuchtstoffe erfüllen nur wenige der geforderten Eigenschaften und sind somit nur bedingt einsetzbar. Photostimulierbare Gläser beispielsweise haben zwar das Potenzial zu hoher Auflösung, da sie keine Streuzentren enthalten, zeigen jedoch nur sehr geringe PSL-Empfindlichkeit. Glaskeramiken mit nanokristallinen Ausscheidungen sind wesentlich effektiver [Edg04] und könnten aufgrund ihrer sehr kleinen Streuzentren zu einer Alternative auf dem Sektor hoch auflösender Speicherleuchtstoffe werden. Bislang ist jedoch auch die Empfindlichkeit der Glaskeramiken noch zu gering für die medizinische Anwendung.

KBr und KCl weisen im Vergleich zu BaFBr und CsBr geringere Röntgenabsorption auf und sind daher für die Anwendung in der Medizin nicht akzeptabel. Allerdings finden sie aufgrund ihrer geringen γ -Strahlenempfindlichkeit durch Zusatz von Neutronenkonvertern Anwendung in der bildgebenden Neutronendetektion [Sch03a]. Dagegen zeichnen sich BaFBr und CsBr neben der herausragenden PSL-Empfindlichkeit durch ihre hohe Röntgenabsorption aus (Abb. 1).

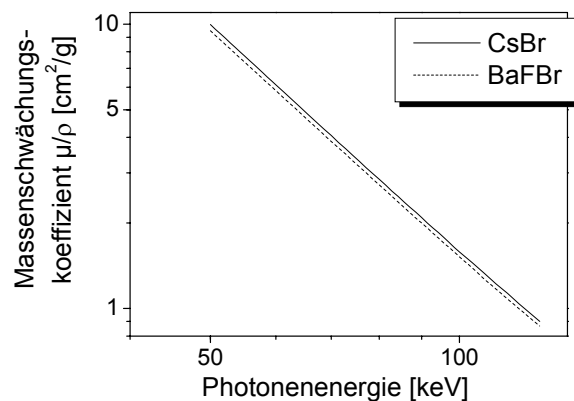


Abb. 1 Röntgenabsorption in CsBr und BaFBr (gekennzeichnet durch den Massenschwächungskoeffizient μ/ρ^*) in Abhängigkeit von der eingestrahlten Photonenenergie [XCO90]

Für den medizinisch relevanten Röntgenbereich (50 - 125 keV) ist das Röntgenabsorptionsverhalten beider Zusammensetzungen vergleichbar. BaFBr:Eu²⁺ ist derzeit in der Medizin das favorisierte Material, da es neben einer hohen Empfindlichkeit und einem großen dynamischen Bereich die meisten der obigen Anforderungen erfüllt.

Ein Problem von BaFBr-basierten Bildplatten stellt aber ihre zum Teil noch mangelhafte laterale Auflösung dar. Daher sollen im Folgenden einige Konzepte für die Erzeugung hoch auflösender Speicherleuchtstoffe vorgestellt werden.

Verkleinerung der Korngröße:

Bildplatten aus BaFBr:Eu²⁺ werden aus Pulver hergestellt, das vermischt mit einem organischen Binder auf einem Substrat verteilt wird. Durch Verkleinerung der Korngröße kann die Streuung des Ausleselichts minimiert werden. Gleichzeitig bedeutet aber eine kleinere Streubirne auch eine verringerte Anzahl photostimulierbarer Zentren, wodurch sich die Empfindlichkeit des Speicherleuchtstoffes vermindert [Tho96]. Dieses Verhalten ist in Abb. 2 schematisch dargestellt.

* Dabei ist μ der lineare Schwächungskoeffizient und ρ die Dichte des bestrahlten Materials.

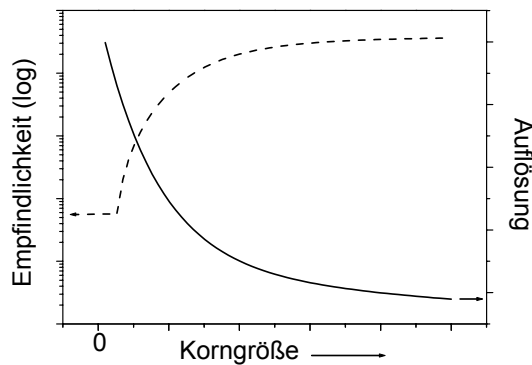


Abb. 2 Schematische Darstellung der Empfindlichkeit gegenüber der Auflösung eines pulverförmigen Speicherleuchtstoffes in Abhängigkeit von der Korngröße (nach [Tho96]).

Herstellung glasartiger Materialien:

Ein anderes Konzept verfolgt die Herstellung von glasartigen Speicherleuchtstoffen. Es gibt Ansätze für rein amorphe Materialien auf der Basis von Silikatglas [Qiu97a] und Boratglas [Qiu97b]. Allerdings ist hier das Design geeigneter Haftstellen für die Elektronen und Löcher schwierig. Viel versprechender sind nicht-oxidische Gläser auf Fluorid-Basis [Qiu97c] und Glaskeramiken [Sch00], [Edg01], [Sch01a]. Für glasartige Materialien ist die beste Auflösung bei den amorphen und transparenten Gläsern zu erwarten, da sie keine Streuzentren enthalten. Jedoch auch Glaskeramiken mit nanokristallinen Phasen, bei denen die Lichtstreuung auf ein sehr kleines Volumen beschränkt ist, stellen bezüglich ihrer Auflösung gute Alternativen dar.

Strukturierte Materialien:

Eine gute Auflösung bei gleichzeitig guter Empfindlichkeit kann mit lichtleitenden, nadelförmigen Schichten erzielt werden. Alkalihalogenide wie CsI oder CsBr lassen sich so aufdampfen, dass eine Schicht aus einzelnen, optisch voneinander getrennten Kristalliten (NIP, für Needle-like Image Plate) entsteht. Durch den Lichtleiter effekt dieser Struktur (Abb. 3) wird eine gute Auflösung auch bei hoher Schichtdicke ermöglicht ([Yui02], [Tak03]).



Abb. 3 Schematische Darstellung des Lichtleitereffektes. Eindringendes Ausleselicht (durchgezogene Linie) wird innerhalb der Nadel bis zum Ort der Absorption geleitet, wo es dann zur photostimulierten Lumineszenz kommt (gestrichelte Pfeile).

Auf diese Weise werden seit Jahren Szintillatoren auf der Basis von CsI:Tl^+ hergestellt. Für die Anwendung als Speicherleuchtstoff sind derzeit die Systeme CsBr:Ga^+ sowie CsBr:Eu^{2+} im Fokus der Forschung [Sch01b].

Besonders CsBr:Eu^{2+} besticht durch seine verglichen mit BaFBr:Eu^{2+} deutlich höhere Photostimulationsempfindlichkeit [Leb02] und der Möglichkeit hoch auflösende Nadelschichten herzustellen. Aufgrund seiner zu geringen Strahlenstabilität ist aber die Einführung eines kommerziellen Produktes auf der Basis dieses Speicherleuchtstoffes bislang nicht möglich.

1.2 Problemstellung

Bei der Untersuchung von CsBr:Eu^{2+} -NIPs, die wiederholt bestrahlt und ausgelesen werden, zeigt sich eine Abnahme der PSL-Empfindlichkeit mit steigender Strahlenbelastung (50 % nach ca. 5 Gy applizierter Dosis) (Abb. 4).

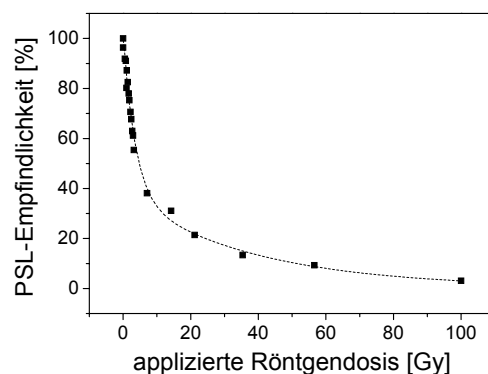


Abb. 4 PSL-Empfindlichkeit in Abhängigkeit von der applizierten Röntgendosis.

Die abnehmende PSL-Empfindlichkeit bedeutet dabei, dass zur Erzielung gleicher Bildqualität immer größere Strahlendosen aufgewendet werden müssen. Dies ist für ein kommerzielles Produkt inakzeptabel, da bei diesem eine Resistenz gegenüber einer Strahlenbelastung von 25 Gy/a^{*} erwartet wird.

Die vorliegende Arbeit, die im Rahmen eines Projekts mit der Siemens AG erstellt wurde, konzentriert sich auf das Verständnis der Vorgänge im Speicherleuchtstoff CsBr:Eu²⁺ während der Bestrahlung und des Auslesens, erörtert den Mechanismus der Strahlenschädigung und bietet einen Lösungsansatz zur Strahlenstabilisierung an. Um die Hintergründe der Strahleninstabilität in CsBr:Eu²⁺ zu verstehen, werden zunächst die Grundlagen der in diesem Material vorkommenden Haftstellen, deren Erzeugung bzw. Vernichtung oder Stabilisierung in Kapitel 2 dargestellt. Experimentelle Methoden zur Untersuchung der relevanten Parameter finden sich in Kapitel 3. In Kapitel 4 werden Ergebnisse zu den Ursachen der strahlungsbedingten Degradation sowie Ansätze zur Materialoptimierung präsentiert. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick.

^{*} Gy/a steht für Gray pro Jahr

2 Der Speicherleuchtstoff CsBr:Eu²⁺

In diesem Kapitel werden zunächst einige physikalische und chemische Eigenschaften von CsBr:Eu²⁺ vorgestellt. Im Anschluss daran findet sich Grundsätzliches zum Speicher- und Auslesemechanismus. Die für die Strahleninstabilität relevanten Zentren werden eingeführt.

2.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Der in dieser Arbeit untersuchte Speicherleuchtstoff ist CsBr:Eu²⁺. Grundlegende physikalische und chemische Kenndaten des Matrixmaterials CsBr sind in Tab. 1 gezeigt.

Größe [Einheit]	Wert	Quelle
Dichte [g/cm ³]	4,43	[Lid04]
Molgewicht [g/mol]	212,809	[Lid04]
Schmelzpunkt [°C]	636	[Lid04]
Kristallstruktur	Pm3m, CsCl-Struktur	[NRL03]
Gitterkonstante [Å]	a = 4,295	[Sat86]
Bandabstand E _g bei 10K [eV]	7,3	[Bro70]
Brechungsindex bei 589 nm	n = 1,6984	[Lid04]
Dampfdruck bei 25°C und 1013 mbar [Pa]	1,34 · 10 ⁻¹⁷	[Gme73]
Löslichkeit bei 25°C [g/100g H ₂ O]	123	[Lid04]
Toxizität (LD ₅₀ , IPR-RAT*) [g/kg]	1,4	[MSD03]

Tab. 1 *Physikalische und chemische Kenndaten von CsBr.*

Im Folgenden werden einige Vor- und Nachteile des Speicherleuchtstoffes CsBr:Eu²⁺ verglichen mit BaFBr:Eu²⁺-basierten Systemen, die momentan in der medizinischen Diagnostik eingesetzt werden, aufgezeigt.

Leblans et al. [Leb02] berichten, dass die Konversionseffizienz für Röntgenstrahlung in PSL für CsBr:Eu²⁺ mit 37 pJ/(mm³mR)⁻¹ um die Hälfte besser ist als für BaFBr:Eu²⁺ mit 29 pJ/(mm³mR)⁻¹. Das entspricht 750 PSL-Photonen pro absorbiertem 50 keV-Röntgenquant gegenüber 500 Photonen für BaFBr:Eu²⁺. Auch die Lösbarkeit – ein

* letale Dosis 50 % tot, intraperitoneal Ratte.

Kriterium für die Wiederverwendbarkeit des Speichermediums – ist nach Leblans et al. bei CsBr:Eu²⁺ besser: Nach einer Sekunde Löschdauer unter weißem Licht sinkt das PSL-Signal einer zuvor mit Röntgen bestrahlten CsBr:Eu²⁺-Bildplatte (NIP) auf 7×10^{-5} der ursprünglichen Signalintensität, während das Signal bei BaFBr:Eu²⁺ unter gleichen Bedingungen nur auf 7×10^{-3} der anfänglichen Intensität abfällt. Die Auflösung einer kommerziellen BaFBr:Eu²⁺-haltigen Bildplatte von Agfa (MD-10) und zweier CsBr:Eu²⁺-Nadelbildplatten (NIPs) mit 50 µm bzw 500 µm Schichtdicke wurden mit der eines herkömmlichen Röntgenfilms verglichen. Die dafür von Leblans et al. ermittelten Werte sind in Tab. 2 aufgeführt. Es wird deutlich, dass NIPs bezüglich ihrer Auflösung auch bei hoher Schichtdicke mit kommerziellen Bildplatten (Schichtdicke von maximal 200 µm) konkurrieren können.

Bildgebendes Medium	Auflösung in lp/mm
Röntgenfilm	10
MD-10 (BaFBr _{0,85} I _{0,15} :Eu ²⁺ [Nak05])	2,5
CsBr:Eu ²⁺ NIP mit 500 µm Schichtdicke	2,5
CsBr:Eu ²⁺ NIP mit 50 µm Schichtdicke	3,8

Tab. 2 Auflösung (angegeben in Linienpaaren pro mm [lp/mm]) verschiedener Medien [Leb02].

Im Folgenden wird auf die einzelnen Schritte des Speicher- und Auslesemechanismus, wie er momentan diskutiert wird, näher eingegangen.

2.2 Speicher- und Auslesemechanismus

Das Prinzip eines Röntgenspeicherleuchtstoffes basiert auf der Generierung von Ladungsträgern durch die einfallende ionisierende Strahlung, der metastabilen Speicherung derselben in Haftstellen und dem anschließenden Auslesen der gespeicherten Information durch optische Stimulation. Im Folgenden werden die relevanten Mechanismen näher erläutert.

2.2.1 Konversion der ionisierenden Strahlung

Hochenergetische elektromagnetische Strahlung wird von Materie in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der enthaltenen Atome absorbiert. Röntgenphotonen (>1keV)

können ihre Energie durch verschiedene Prozesse auf den Kristall übertragen (siehe z. B. [Cra72]):

1. Photoelektrischer Effekt:

Die gesamte Energie des Photons wird durch Ionisation in kinetische Energie des Elektrons umgewandelt. Der Wirkungsquerschnitt für die Absorption eines Photons ist etwa proportional zur fünften Potenz der Atomzahl und invers proportional zur $^{7/2}$ -ten Potenz der Photonenenergie. Dies bedeutet, dass der Effekt für hohe Ordnungszahlen Z am größten ist. Für Röntgenstrahlen ist der photoelektrische Effekt der Hauptmechanismus der Energieübertragung.

2. Compton-Effekt:

Für Photonen mit Energien zwischen 100 keV und 1 MeV gewinnt der Compton-Effekt an Einfluss bei der Energieübertragung. Dabei wird nur ein Teil der Photonenenergie auf ein Elektron im Kristall übertragen, während der Rest mit dem gestreuten Röntgenquant davongetragen wird. Die Compton-Streuung ist proportional zur Anzahl der Elektronen, also zu Z eines Atoms im Material. Dadurch ist der Compton-Effekt unterhalb 1 MeV insbesondere für leichte Elemente relevant.

3. Paarbildung:

Bei Photonenenergien über 1,02 MeV kommt der Paarbildungsprozess zum Tragen. Diese Energien spielen in der medizinischen Röntgendiagnostik keine Rolle. Daher soll der Effekt hier nicht intensiver behandelt werden.

2.2.2 Bildung von Elektron/Loch-Paaren

Die Absorption ionisierender Strahlung führt im Speicherleuchtstoff zur Bildung von Elektronen und Löchern, von denen einige metastabil in Haftstellen gespeichert werden. Als Haftstelle der Elektronen kommt in Alkalihalogeniden eine positiv geladene Anionvakanz in Frage. Durch die Besetzung dieser Vakanz mit einem Elektron wird ein sog. Farbzentrum oder kurz F-Zentrum gebildet. Durch das an anderer Stelle nun fehlende Elektron ist ein Loch entstanden. Dieses wird im Umfeld des Aktivators abgespeichert.

Für die Bildung der F- und Lochzentren werden in der Literatur zwei Modelle (hier am Beispiel Alkalihalogenid) kontrovers diskutiert (siehe dazu Abb. 5).

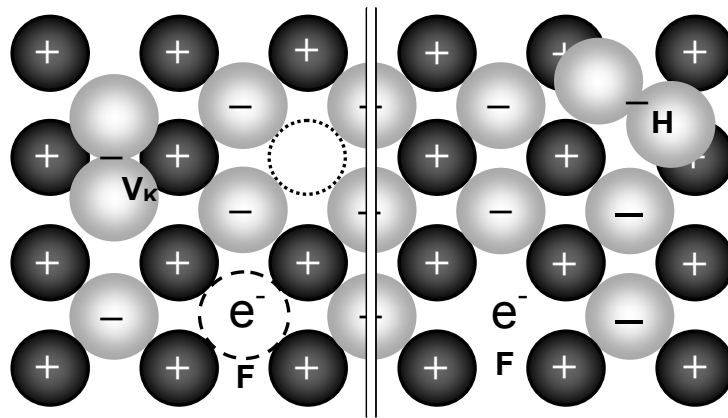


Abb. 5 Schematische Darstellung der Elektron- und Lochspeicher in Alkalihalogeniden. Bei Vorliegen eines Gitterdefekts (hier: Schottky-Paar*, gekennzeichnet durch den gestrichelten und den gepunkteten Kreis) bildet sich ein F-Zentrum und ein V_K -Lochzentrum (links). In einem perfekten Gitter bildet sich ein F-Zentrum im Zusammenhang mit einem H-Lochzentrum (rechts).

1. Ein F-Zentrum kann durch die Besetzung einer bereits vorhandenen Anionenvakanz* mit einem Elektron entstehen [Tak85] (Abb. 5 links). Dabei wird das Elektron eines Anions im Gitter durch die einfallende Röntgenstrahlung befreit, migriert zur Anionenvakanz und wird von dieser eingefangen. Das durch den Verlust des Elektrons zurückbleibende Halogenatom teilt sich nun mit einem angrenzenden Anion ein Elektron. Dadurch entsteht ein einfach geladenes Halogenmolekül (z. B. Br_2^-), das seinen Ladungsschwerpunkt auf einem Zwischengitterplatz hat. Man bezeichnet dieses Lochzentrum als V_K -Zentrum. Da hier die Zentrenentstehung ohne Verdrängung und Wanderung (Diffusion) eines Atoms geschieht, ist dieser Prozess schon bei geringen Temperaturen zu erwarten.
2. In einem ungestörten Gitter wird ein Anion durch Röntgenbestrahlung ionisiert und als Halogenatom von seinem Platz verdrängt. Das zurückbleibende Elektron des verdrängten Atoms erzeugt in der entstandenen Anionenvakanz ein F-Zentrum [Ito82] (Abb. 5 rechts). Das verdrängte Halogenatom vereinigt sich

* Es gibt verschiedene Defekte, an denen eine Anionleerstelle beteiligt ist. Zur Anschauung wurde in Abb. 7 ein Schottky-Paar gewählt. Es handelt sich dabei um das gleichzeitige Vorliegen einer Anion- und einer Kationleerstelle. Dadurch ist der Ladungsausgleich im Gitter gewährleistet.

mit einem Halogenion des Gitters zu einem einfach negativ geladenen Halogenmolekül (z. B. Br_2^-), dessen Ladungsschwerpunkt jetzt jedoch auf einem regulären Aniongitterplatz liegt. Ein solches Lochzentrum wird als H-Zentrum bezeichnet. Diese Art der F- und Lochzentren-Erzeugung wird „Itoh-Prozess“ genannt.

Das Verdrängen eines Anions durch ein Photon bei einem direkten Stoß („head-on“-Kollision) ist erst bei sehr hohen Energien (mehrere 100 keV) [Mar66] zu erwarten. Itoh [Ito82] hat jedoch gezeigt, dass bereits bei niedrigen Energien (ab 30 eV) F-H-Zentrenpaare in Alkalihalogeniden erzeugt werden können. Stabile Paare entstehen aber erst bei einer Energie von etwa 10 keV [Sib88]. Rabin und Klick fanden heraus, dass in Alkalihalogeniden mit NaCl-Struktur ein kleinerer Wert für die Halogen-zu-Halogen Distanz S dividiert durch den Anionradius D (S/D) mit einer kleineren Entstehungsdichte von F-Zentren verbunden ist [Rab60a]. Reiht man die Alkalihalogenide mit CsCl-Struktur in die Reihe des sogenannten Rabin-Klick-Diagramms ein, das die Energie zur Entstehung der F-Zentren über dem oben genannten Faktor S/D darstellt [Tow73], so ist anzunehmen, dass stabile F-Zentren in CsBr zwischen 10^3 und 10^4 eV gebildet werden. Die gleichzeitige Entstehung von H- und F-Zentren wurde von Faraday und Compton in KBr und KCl gezeigt [Far65].

Für die Lochspeicherung wird auch die direkte Beteiligung von Europium diskutiert [Tak84]. Dabei soll das zweiwertige Eu^{2+} durch ionisierende Strahlung zu Eu^{3+} oxidiert werden. Hackenschmied et al. [Hac02a] schließen jedoch Eu^{3+} als Lochzentren in CsBr:Eu^{2+} aus. Sie finden weder Eu^{3+} -Photolumineszenz noch Kathodolumineszenz in bestrahlten Proben.

2.2.3 Ausleseprozess

Beim Ausleseprozess wird das Elektron im F-Zentrum von seinem Grundzustand angeregt. Vom unrelaxierten angeregten Zustand gelangt das Elektron durch Gitterrelaxation in einen Zustand nahe unterhalb der Bandkante des Leitungsbandes. Von dort aus hat es mehrere Möglichkeiten wieder abgeregt zu werden (s. hierzu Abb. 6):

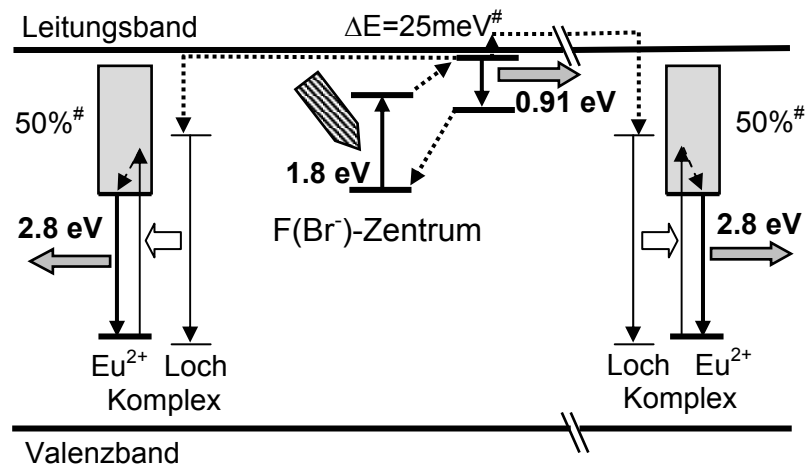


Abb. 6 Bandschema des PSL-Mechanismus von CsBr:Eu^{2+} . #Energiebarriere zwischen relaxiertem angeregten Zustand und Leitungsband sowie die Anteile korrelierter und nicht-korrelierter Zentren [Hac03].

1. Befindet sich in der direkten Umgebung des F-Zentrums ein Aktivator, kann das Elektron zu diesem tunneln und die bei der Rekombination mit dem Lochzentrum freiwerdende Energie resonant auf diesen übertragen. Der Aktivator wird dabei angeregt und kehrt anschließend strahlend in seinen Grundzustand zurück. Der Tunnelprozess ist nur dann möglich, wenn Aktivator, Loch- und F-Zentrum korreliert, d. h. in diesem Fall benachbart sind.
2. Das Elektron kann aus dem angeregten relaxierten Zustand durch thermische Aktivierung in das Leitungsband gehoben werden, durch dieses zu einem Lochzentrum migrieren und den Rekombinationsmechanismus auslösen. Dadurch können auch weiter voneinander entfernte (nicht-korrelierte) Zentren rekombinieren. Die Energiebarriere zwischen relaxiertem angeregten Zustand und Leitungsband beträgt für CsBr:Eu^{2+} 25 meV [Hac03]. Bei Raumtemperatur ist diese Energie bereitgestellt.
3. Das Elektron fällt unter Aussendung eines Infrarotquants zurück in den Grundzustand des F-Zentrums. Lynch et al. [Lyn65] geben für die Emission des F-Zentrums in CsBr bei 4 K einen Wert von 0,910 eV an.

Hackenschmied et al. [Hac03] fanden durch temperaturabhängige Untersuchungen der PSL heraus, dass bei mit etwa 0,1 mol% Eu^{2+} dotiertem CsBr:Eu^{2+} die beiden ersten Prozesse zu je etwa gleichen Teilen stattfinden.

2.2.4 Rolle des Aktivators

Aufgrund seiner herausragenden Empfindlichkeit ist Eu^{2+} -dotiertes CsBr Gegenstand dieser Arbeit. Prinzipiell sind aber auch andere Aktivatoren in CsBr für dessen Anwendung als Speicherleuchtstoff möglich. Eine Übersicht der in der Literatur bekannten Dotierstoffe ist in Tab. 3 gegeben. Wichtige Kenndaten für den Einsatz als Speicherleuchtstoff sind hierbei die Lage der Emissionsbande des Aktivators, das Stimulationsmaximum des F-Zentrums sowie die Lebensdauer des angeregten Aktivatorzustandes.

Aktivator	Emissionsmaximum [nm]	Lebensdauer τ [ns]	Stimulationsmaximum [nm]
Ti^+	356, 539 (bei LHeT)* [Mih96]	< 100 [Mih96]**	Keine Angabe
In^+	512 [Siv85], 504 [Sch03c]	< 5000 [Siv85]**	700 [Sch03c]
Ga^+	515 [Rog00], [Sch03c]	Keine Angabe	685 [Sch03c]
Eu^{2+}	443 [Hac02a]	700 [Row02], 530 [Hac02b]	675 [Hac02b], 680 [Sch03c]

Tab. 3 Optische Eigenschaften bei verschiedenen Aktivatoren in CsBr: Emissionsmaximum und Lebensdauer im angeregten Zustand, Stimulationsmaximum der jeweiligen F-Zentren.

Eine kurze Lebensdauer der optischen Übergänge ist von Vorteil für die Auslesegeschwindigkeit. Alle o. a. Aktivatoren lassen durch ihre kurze Lebensdauer sehr hohe Auslesegeschwindigkeiten zu. Die Lebensdauer des angeregten $4f^65d$ -Zustandes des Eu^{2+} liegt in BaFBr bei 800 ns [Seg88] und ist somit mit der des Eu^{2+} in CsBr vergleichbar.

Die Emission von Ga^+ liegt relativ nahe an der Anregungsbande des F-Zentrums von CsBr: Ga^+ , was die spektrale Trennung von Emissions- und Stimulationslicht erschwert. Eu^{2+} -dotiertes CsBr dagegen ist in dieser Hinsicht unkritisch.

Ga^+ -dotiertes CsBr weist eine ähnliche PSL-Empfindlichkeit wie BaFBr: Eu^{2+} auf [Rog00], CsBr: In^+ hingegen nur etwa $1/_{10}$ der Empfindlichkeit von Ga^+ -dotiertem CsBr. Die beste Empfindlichkeit lässt sich jedoch durch Verwendung des Aktivators Eu^{2+} erzielen. Daher beschränkt sich die weitere Arbeit auf das System CsBr: Eu^{2+} .

* Diese Werte wurden bei Flüssig-Helium-Temperatur (im Text stets mit LHeT abgekürzt) bestimmt und sind bei RT mit einer leichten Rotverschiebung zu erwarten.

** In der Literatur wird keine genaue Angabe für τ bei RT gemacht. Sie leitet sich aus Lebensdauer-Temperatur-Diagrammen ab.

Im nachfolgenden Abschnitt wird daher auf die Lumineszenzeigenschaften von Eu^{2+} eingegangen.

Der Aktivator Eu^{2+} weist charakteristische Absorptions- und Emissionsspektren auf, die sich aus den Elektronenübergängen zwischen 5d- und 4f-Niveaus ergeben. Die Übergänge sind in Abb. 7 schematisch dargestellt.

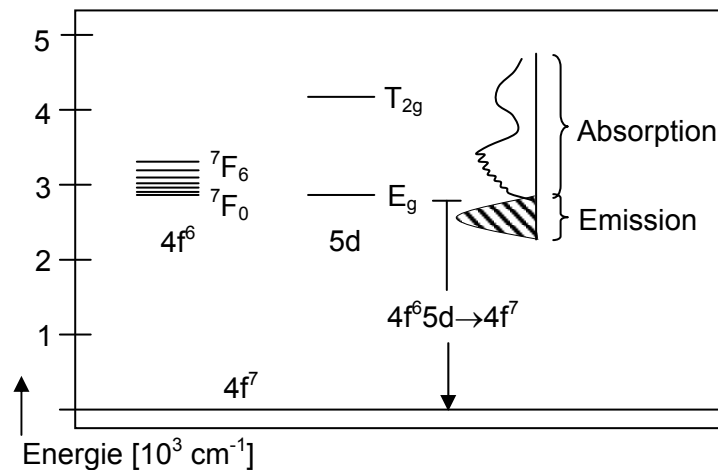


Abb. 7 Übergänge in Eu^{2+} schematisch nach [Rub91].

Im Kristallfeld des Eu^{2+} mit 8-facher Koordinierung im CsBr-Wirtsgitter wird die 5-fache Entartung des d-Energieniveaus in ein 2-fach entartetes (E_g) und ein 3-fach entartetes (T_{2g})-Niveau aufgespalten. Das Absorptionsspektrum ist durch zwei breite Absorptionsbanden charakterisiert (Abb. 7 rechts). Auf der niederenergetischen E_g -Absorptionsbande sind sieben scharfe Banden überlagert, die als „staircase-structure“ bezeichnet werden. Sie stammen von Übergängen innerhalb der $4f^6 5d$ -Konfiguration [Rub91]. Im Falle einer starken Wechselwirkung zwischen den $4f^6$ - und den 5d-Elektronen ist nur wenig von der staircase-structure zu beobachten. Die Emissionsbande wird dem Übergang $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ zugeschrieben und kann – abhängig vom Wirtsgitter – zwischen dem nahen UV und dem roten Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegen. In der CsBr-Matrix liegt die charakteristische Eu^{2+} -Emission bei 443 nm (vergleiche Tab. 3).

Allerdings ist die Verwendung eines zweiwertigen Aktivators in einer monovalenten Umgebung, wie sie in Alkalihalogeniden gegeben ist, nicht unproblematisch. Im Speicherleuchtstoff CsBr:Eu^{2+} ist der Einbau des Eu^{2+} -Aktivators auf einem Kationengitterplatz dadurch erschwert, dass das zweiwertige Eu^{2+} nicht ohne Ladungs-

kompensation den Platz eines einwertigen Cs^+ besetzen kann. Hierin unterscheidet sich dieser Speicherleuchtstoff wesentlich von anderen Systemen wie beispielsweise BaFBr:Eu^{2+} .

Die Kompensation der überschüssigen positiven Ladung ergibt sich durch die Bildung eines Dipols aus einem Eu^{2+} und einer Cs-Vakanz ($\text{Eu}^{2+}\text{-V}_{\text{Cs}}$), wie in Abb. 8 dargestellt.

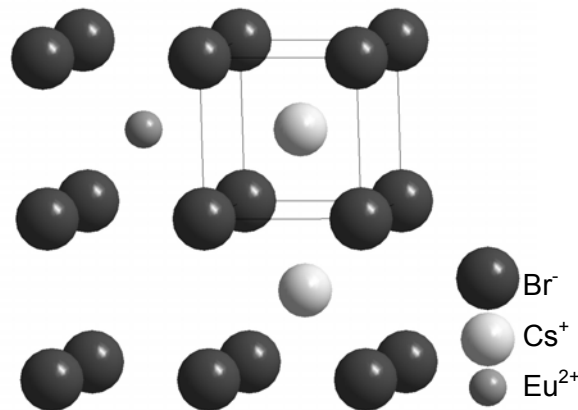


Abb. 8 Schematische Darstellung der Eu^{2+} -Dotierung im CsBr-Wirtsgitter. Auf der rechten Seite oben ist die Elementarzelle des reinen CsBr durch Linien markiert. Auf der linken Seite ist der ($\text{Eu}^{2+}\text{-V}_{\text{Cs}}$)-Dipol dargestellt (Eu^{2+} oben, Vakanz unten).

Nicht nur der ($\text{Eu}^{2+}\text{-V}_{\text{Cs}}$)-Dipol führt zu einer strukturellen Instabilität, die sich durch die Verwendung des Europium-Aktivators ergibt. Auch Unterschiede in den Ionenradien der involvierten Kationen sind an dieser Stelle zu nennen. In BaFBr:Eu^{2+} besetzt das Eu^{2+} einen Ba^{2+} Gitterplatz. Auf diesem sitzt das etwas kleinere Eu^{2+} -Ion (Ionenradien zum Vergleich: Ba^{2+} 135 pm und Eu^{2+} 117 pm) sehr stabil. In CsBr:Eu^{2+} ist der Radienunterschied zwischen Wirtskation und Dotand mit (Cs^+ : 174 pm und Eu^{2+} : 117 pm) verhältnismäßig groß. Dies führt im Zusammenhang mit der Kation-Leerstelle zu einer erhöhten Beweglichkeit des Eu^{2+} im CsBr-Wirtsgitter. Es ist bekannt, dass divalent dotierte Alkalihalogenide zur Agglomeration der Dotierung neigen [Lid57]. Im Allgemeinen ist daher für zweiwertig dotiertes CsBr eine geringe Stabilität gegen Diffusion zu erwarten.

Hackenschmied et al. [Hac02b], [Hac03] gehen davon aus, dass im CsBr:Eu^{2+} durch fortschreitende Agglomeration CsEuBr_3 -Ausscheidungen mit Perowskit-Struktur und weitere Ausscheidungen (z. B. Cs_4EuBr_6) entstehen und gerade dadurch die für den Speicherleuchtstoff maßgebliche PSL-Empfindlichkeit gesteigert wird. Sie schlagen

vor, dass es im fehlangepassten Grenzbereich zwischen der Phasenstruktur und der CsBr-Matrix zur Stabilisierung von V_K -Zentren kommt, wodurch Löcher effektiv gespeichert werden und dies zu einer hohen PSL-Empfindlichkeit führt. Die Ausscheidungen werden dabei als PSL-aktive Phase verstanden. Die veränderte Struktur und das damit veränderte Kristallfeld führt nach den Untersuchungen von Hackenschmied et al. zu einer leichten Verschiebung des Eu^{2+} -Emissionsmaximums bei der PSL von 450 nm zu 443 nm und zu einer Verschiebung des Stimulationsmaximums von 680 nm zu 640 nm. Die Bildung der CsEuBr_3 -Phase wurde dabei durch Temperaturbehandlung forciert.

Die hohe Beweglichkeit des Eu^{2+} spielt im weiteren Verlauf der Arbeit bei der Diskussion der Strahleninstabilität eine erhebliche Rolle. Begünstigt wird die Diffusion des Aktivators vor allem auch durch die Anwesenheit zusätzlicher mobiler Defekte im CsBr-Gitter, wie sie bei der Röntgenbestrahlung entstehen können. Daher werden im nächsten Abschnitt Defektzentren, also Farbzentren und Agglomerate derselben eingeführt, die in CsBr während der Röntgenbestrahlung eine Rolle spielen.

2.3 Farbzentren

Da für das Verständnis der Degradationsprozesse in CsBr:Eu^{2+} während der Röntgenbestrahlung die Erzeugung und Vernichtung von Defektzentren eine wichtige Rolle spielt, wird im folgenden Abschnitt auf die verschiedenen in CsBr vorkommenden Zentren eingegangen. Zunächst sind F-Zentren zu nennen, welche für den eigentlichen PSL-Prozess, wie er in Abb. 6 gezeigt ist, verantwortlich sind. Agglomerate von F-Zentren und weitere Elektronen-Zentren, die in diesem Prozess nicht optisch stimulierbar sind, werden aufgrund der Untersuchungen aus der vorliegenden Arbeit für die irreversible Schädigung des Speicherleuchtstoffmaterials verantwortlich gemacht und daher im Anschluss daran besprochen.

2.3.1 Das F-Zentrum

Das F-Zentrum ist im Speicherleuchtstoff CsBr:Eu^{2+} die für die praktische Anwendung relevante Elektronenfalle. Es handelt sich hierbei um eine Anionvakanz, welche mit einem Elektron besetzt ist. Wichtig für die Anwendung als Speicherleuchtstoff ist der Zusammenhang zwischen der Ausdehnung des F-Zentrums und der zugehörigen Absorptionsbande. Das Elektron im F-Zentrum lässt

sich näherungsweise durch das „Teilchen-im-Kasten-Modell“ beschreiben. Löst man die Schrödinger-Gleichung für die Annahme eines unendlich hohen Potentialtopfes [Atk90], so erhält man für die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand $1s$ des Elektrons im F-Zentrum und dem ersten angeregten Zustand $2p$ den Zusammenhang

$$E_{2p} - E_{1s} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad [\text{Fow68, S. 57}]. \quad \text{Gl. 1}$$

Dabei ist m die Masse des Elektrons und a der Abstand zu den nächsten Nachbarionen. Eine leichte Modifikation dieser Gleichung ergibt sich, da ein idealer Potentialtopf im realen Gitter nicht vorliegt. Diese wurde zuerst von Mollwo hergeleitet und später von Ivey und anderen modifiziert [Fow68, S. 57]. Die empirisch gefundene Beziehung für Alkalihalogenide der CsCl-Struktur lautet:

$$\lambda_{\max} = 251d^{2,5}, \quad [\text{Sei65, S. 132}] \quad \text{Gl. 2}$$

Eine Umrechnung von Energie E in Wellenlänge λ ist hier bereits vorgenommen worden, da im weiteren Verlauf der Arbeit die Angabe von Wellenlängen bevorzugt wird. λ und die Ausdehnung des F-Zentrums d werden beide hier in Å angegeben.

In der CsBr-Matrix ist die Situation komplizierter. Cäsiumhalogenide mit CsCl-Struktur weisen im Gegensatz zu anderen Alkalihalogeniden komplexe F-Absorptionsspektren auf. Diese zeigen, nach Untersuchungen von Rabin et al. [Rab60b], [Rab61], in CsBr bei 4 K Maxima bei 580 nm, 616 nm und 642 nm, und nicht – wie bei anderen Alkalihalogeniden – eine einfache Absorptionsbande, wie es für eine kubische Fallenstruktur zu erwarten wäre. Sie führen die Substruktur auf unterschiedliche angeregte Zustände zurück. Lynch et al. [Lyn65] finden ein K-Band und L-Bänder in Cäsiumhalogeniden. Bei dem K-Band handelt es sich wahrscheinlich um höhere Übergänge im F-Zentrum $1s \rightarrow 3p$ [Fow68, S.91]. L-Bänder, von denen es mehrere geben kann (L_1 , L_2 , L_3), sind bis heute nicht vollständig erforscht. Es wird jedoch (nach Untersuchungen an KCl) angenommen, dass sie auch vom Grundzustand des F-Zentrums herrühren [Cra72, S.308]. Da die Absorption der L-Bänder (in KCl) jedoch um einen Faktor 100 geringer ist als die des eigentlichen F-Zentrums, können sie bei der Verzerrung der F-Zentrenabsorption

nicht wesentlich ins Gewicht fallen. Dem Autor sind jedoch keine Literaturangaben über Untersuchungen der komplexen Struktur der F-Zentrenabsorption für CsBr bei Raumtemperatur (RT) bekannt. Rabin und Schulmann [Rab60b], [Rab61] erwähnen, dass bei RT nur eine einfache Absorptionsbande vorliegt.

Für die bei tiefen Temperaturen gefundene Aufspaltung gibt es unterschiedliche Berechnungsansätze. Moran [Mor65] stellt theoretische Berechnungen auf der Basis momentaner Störungen der kubischen Struktur in der F-Zentrenumgebung aufgrund von Gitterbewegungen an. Er findet drei Absorptionsbanden, deren Grad der Auflösung von der relativen Stärke der unterschiedlichen Wechselwirkungen mit der Umgebung abhängt. Das Elektron im F-Zentrum erfährt Spin-Orbit- und Schwingungswechselwirkung mit Verzerrungen von kubischer und nicht-kubischer Symmetrie.

2.3.2 Das F'-Zentrum

Fängt ein F-Zentrum ein weiteres Elektron ein, so entsteht ein zweifach besetztes Farbzentrum, das sog. F'-Zentrum. Novosad und Streletska [Nov02] zeigen anhand eines PSL-Spektrums von KI:Eu^{2+} die Koexistenz von F- und F'-Zentren und beweisen damit auch, dass F'-Zentren einen Beitrag zur Photostimulierten Lumineszenz leisten können. F'-Zentren sind in KI:Eu^{2+} und in undotiertem KI [Fow68, S. 120] nur bei Temperaturen unterhalb der RT stabil. Für Cäsiumhalogenide liegen dem Autor keine vergleichbaren Angaben über F'-Zentren vor.

2.3.3 F_A-Zentren

F_A-Zentren entstehen dadurch, dass sich an ein F-Zentrum ein nicht zum Wirtsgitter gehörendes Kation anlagert. Hier sind zum Beispiel in CsBr vorkommende natürliche Verunreinigungen aus der 1. Hauptgruppe zu nennen. Ein kleineres Kation besetzt einen Cäsiumplatz und führt damit zu einer Aufweitung des Potenzialtopfes eines angrenzenden Farbzentrums. Bei solchen Farbzentren, die an Verunreinigungen angelagert sind, ist die Absorptionsbande des ursprünglichen F-Zentrums in zwei Komponenten F_{A1} und F_{A2} aufgespalten. In Tabelle 4 sind die entsprechenden Werte für Verunreinigungen aus der ersten Hauptgruppe in CsBr aufgelistet.

Dotant	F_{A2}		F_{A1}	
	E [eV]	λ [nm]	E [eV]	λ [nm]
Li	1,78	697	1,60	775
Na	1,83	678	1,65	751
K	1,77	701	1,58	785
Rb	1,75	709	1,66	747

Tab. 4 Optische Absorptionsbanden für verschiedene F_A -Zentren in CsBr [Rad77].

Radhakrishna et al. [Rad77] fanden heraus, dass in Alkalihalogeniden F_A -Zentren ausschließlich durch das Löschen der F-Zentren entstehen. Dabei werden zunächst F' /Anionvakanz – Paare erzeugt. Die Anionvakanz ist dabei mobiler und gelangt zu einer Verunreinigung. Durch Auslesen oder thermischen Zerfall der F' -Zentren werden Elektronen befreit und können von der Anionvakanz an der Verunreinigung wieder eingefangen werden [Fow68, S.185-186]. Es ist nicht bekannt, ob F_A -Zentren in Cäsiumhalogeniden direkt durch Röntgenstrahlung erzeugt werden können und ob diese zur PSL beitragen. Für BaFBr:Eu²⁺ dagegen ist dieses Phänomen bekannt [Sch96].

2.3.4 Das M-Zentrum

Nach Seitz [Sei65] besteht ein M-Zentrum aus zwei Anionvakanzen, einer Kationvakanz und einem in dieser Vakanzenkonstellation enthaltenen Elektron. Untersuchungen zum thermischen Gleichgewicht zwischen F- und M-Zentren in additiv koloriertem* KCl sprechen jedoch dafür, dass das M-Zentrum ein Komplex aus zwei F-Zentren ist [Doo60]. Faraday und Compton [Far65] kamen zu dem gleichen Schluss, indem sie die F- und M-Zentren-Konzentration bei niedrigen Temperaturen (5 K und 80 K) nach unterschiedlichen Bestrahlungszeiten gemessen und die Ergebnisse miteinander verglichen haben. Dabei ergab sich, dass die Konzentration der M-Zentren eine quadratische Funktion der F-Zentren-Konzentration in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit ist. Dies änderte sich auch nicht, wenn eine divalente Verunreinigung vorlag, die zum Ladungsausgleich eine

* Beim additiven Kolorieren werden dem Wirtsgitter während der Synthese oder in einem nachträglichen Verfahren zusätzliche Kationen zugeführt. Zum Ladungsausgleich entstehen F-Zentren auf den überschüssigen Anionleerstellen.

Kationvakanz in der Nachbarschaft hatte. Demnach muss das Modell von Seitz angezweifelt und davon ausgegangen werden, dass es sich bei einem M-Zentrum tatsächlich um einen Komplex aus zwei F-Zentren handelt. Es wird angenommen, dass die Bildung der M-Zentren den gleichen Ursprung hat, wie die der F_A -Zentren [Fow68, S. 188]: Zunächst entstehen aus zwei getrennten F-Zentren ein F' -Zentrum und eine Anionvakanz. Anschließend wandert die Anionvakanz zum F' -Zentrum und bildet zusammen mit diesem das M-Zentrum. Das Absorptionsmaximum des M-Zentrums liegt nach Untersuchungsergebnissen von Lynch 1962 [Fow68, S. 628] bei 1,19 eV (das entspricht 1041 nm) bei Flüssig-Stickstoff-Temperatur (liquid N_2 temperature, LN_2T). Bei RT sind die M-Zentren instabil [Ava60], [Lyn65] und besitzen ein Absorptionsmaximum im Nahen Infrarot (NIR): 1050 nm im reinen CsBr und 1070 nm in mit Kalium additiv koloriertem CsBr [Rab61].

Auch für M-Zentren gibt es einen experimentell gefundenen Zusammenhang zwischen dem Stimulationsmaximum und der Ausdehnung des Zentrums (vergleiche Gl. 1). Die Mollwo-Beziehung für M-Zentren in einer CsCl-Struktur lautet

$$\lambda_{\max} = 571d^{2,23} \quad [\text{Sei65, S.208}]. \quad \text{Gl. 3}$$

Das Absorptionsmaximum λ_{\max} und die Ausdehnung des Zentrums d werden in Å angegeben. Bei einem Absorptionsmaximum von 1050 nm ergibt sich für das M-Zentrum eine Ausdehnung von 3,69 Å. Im Vergleich dazu ergibt sich mit Gl. 2 für das F-Zentrum eine Ausdehnung von 3,74 Å. Dass die beiden Werte annähernd gleich sind gibt den Anschein, als sei hier nicht die M-Zentrenausdehnung entlang der gekoppelten F-Zentren sondern quer dazu errechnet und das entspricht genau der Ausdehnung eines F-Zentrums. Avakian und Smakula [Ava60] errechnen für die Mollwo-Ivey-Beziehung einen Exponenten von 1,8. Ersetzt man diesen Wert in Gl. 3 ergeben sich für die Ausdehnung des M-Zentrums 5,04 Å. Das ist annähernd das Doppelte der Ausdehnung eines F-Zentrums (3,74 Å), und damit scheint dieser Wert realistisch zu sein.

Wie bei der Entstehung des F' -Zentrums, kann auch das M-Zentrum durch das Einfangen eines Elektrons zu einem M' -Zentrum werden. Die Absorptionsbanden von M' - und M-Zentrum liegen jedoch so nah beieinander, dass sie praktisch nicht unterscheidbar sind [Fow68, S.122].

2.3.5 Sonstige Zentren

Für Alkalihalogenide sind eine Reihe weiterer komplexer Zentren bekannt. Hier seien neben den M-Zentren höhere Agglomerate von F-Zentren wie R- und N- Zentren erwähnt. Diese wurden z. B. in KBr [Obe52], in KCl [Bro62], in KCl:Eu²⁺ [Kao79] und in KCl, KBr und RbCl [Fer92] untersucht. Auch zu den Cäsiumhalogeniden gibt es einige Veröffentlichungen [Ava60], [Lyn65], ohne jedoch die Zentren explizit zu benennen. In der vorliegenden Arbeit wurden solche größeren Zentrenagglomerate nicht identifiziert.

3 Experimentelle Methoden

Im Folgenden wird zunächst auf die Herstellung der untersuchten nadelkristallinen Bildplatten und Pulverproben und auf Methoden, welche zur Prozesskontrolle verwendet wurden, eingegangen. Zur weiteren Untersuchung dieser Proben kamen optische Methoden, wie die Messung von Photolumineszenz, photostimulierter Lumineszenz und Remission, zum Einsatz. Neben einer allgemeinen Charakterisierung der Lumineszenzeigenschaften konnten die verschiedenen durch die Bestrahlung gebildeten Zentren hiermit identifiziert werden.

3.1 Probenherstellung

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden auf zwei verschiedene Weisen hergestellt. Bei dem Industriepartner Siemens Medical Solutions wurden über einen Aufdampfprozess nadelförmige Schichten (NIPs) auf einem Substrat hergestellt. Zur Stabilisierung des Röntgenspeicherleuchtstoffes gegen die strahlungsinduzierte Degradation wurden außerdem Codotierungen eingesetzt. Bei einigen Codotierungen erwies sich die Präparation über den Aufdampfprozess als schwierig oder gänzlich unmöglich. Daher wurden für diese Fälle Pulverpresslinge über einen Aufschmelzprozess synthetisiert.

3.1.1 Herstellung von Pulverpresslingen

Cäsiumbromid, Europium-III-bromid und im Falle codotierter Proben ein zusätzlicher Ausgangsstoff (YbBr_2 , HoBr_3 , DyBr_3 , LiBr , NaBr , MgBr_2 , CaBr_2 , LiF , CsCO_3) wurden abgewogen, vermischt und mit einem Mörser bzw. in einer Kugelmühle gemahlen. In einem Platinschiffchen wurde das Gemisch in einem Rohrofen zunächst bei 200°C für die Dauer von zwei Stunden vorgetrocknet und anschließend bei 700°C zwei Stunden lang aufgeschmolzen. Nach dem Abkühlen wurden die Schmelzkuchen gemahlen und mit einem Druck von 60 kN/cm^2 zu einem Pressling verarbeitet.

3.1.2 Aufdampfverfahren

Zur Herstellung von NIPs über das Aufdampfverfahren [Sch02] wurden die Ausgangssubstanzen Cäsiumbromid, Europiumoxobromid und, im Falle einer

Codotierung, ein weiterer Ausgangsstoff (LiBr, LiF) in ein bzw. zwei Verdampferschiffchen gefüllt und in eine Verdampfungskammer eingebaut. Dann wurden Glassubstrate in der Verdampfungskammer derart über den Verdampferschiffchen positioniert, dass sich die gasförmigen Ausgangsstoffe darauf abscheiden und bei der Kristallisation nadelförmige Schichten bilden konnten. Als Substrat wurden runde Fensterglasscheiben mit einem Durchmesser von 4 cm verwendet. Einige Proben wurden auf Aluminiumscheiben mit dem gleichen Durchmesser oder einem Durchmesser von 1,4 cm aufgedampft.

Abb. 9 zeigt die Rasterelektronenmikroskop-(REM-)Aufnahme von Bruchstücken einer NIP-Schicht. Das Bild links zeigt die Ansicht von oben als Sekundärelektronenbild (SE-Bild). Deutlich zu erkennen sind die voneinander getrennten Nadelköpfe mit einem Durchmesser von 1 - 2 μm . Das Bild rechts zeigt die Seitenansicht eines Bruchstücks, wodurch die Nadelstruktur sichtbar wird.

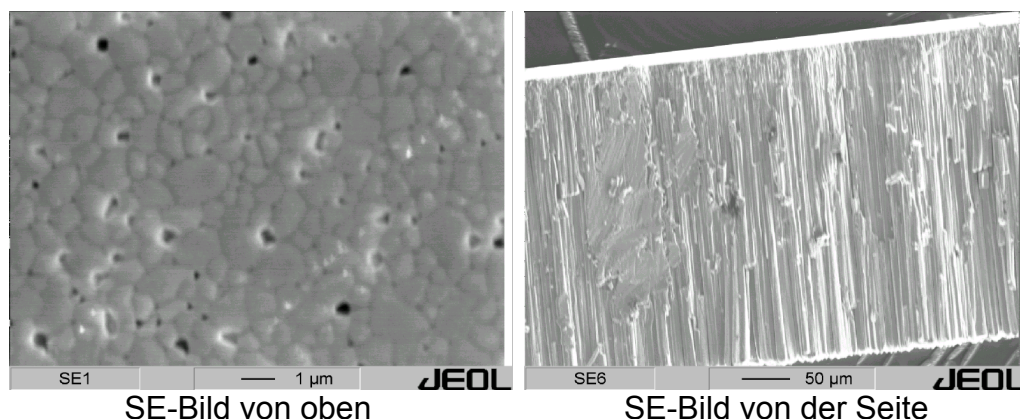


Abb. 9 Aufnahme einer CsBr:Eu^{2+} -NIP mit dem Rasterelektronenmikroskop.

3.1.3 Methoden der Prozesskontrolle

Um einerseits die Ausbildung der Nadelschicht zu überprüfen und andererseits den Einbau der (Co-)Dotanden sicherzustellen, wurden Proben mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der Pulverdiffraktometrie (XRD für x-ray diffraction) untersucht.

3.1.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Für die Untersuchung der Nadelstruktur kamen zwei Rasterelektronenmikroskope zum Einsatz. In der Abteilung Medical Solutions der Siemens AG Erlangen wurden

einige Aufnahmen mit einem DSM 950 von Zeiss Oberkochen angefertigt. An der TU Darmstadt kam ein Gerät von Jeol (6300F) zum Einsatz. Die Aufnahmen wurden dabei mit Beschleunigungsspannungen zwischen 5 und 20 kV erzeugt. Da CsBr mit einem Bandabstand von mehr als 7 eV den Strom nicht leiten kann, wurde das zu untersuchende Material mit Kohlenstoff bedampft, um ein Abführen der deponierten Elektronen während der Messung zu gewährleisten.

3.1.3.2 Röntgendiffraktometrie

Untersuchungen der Phasenzusammensetzungen und möglicher Strukturverzerrungen wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie an Pulvern durchgeführt. Dafür kam das Pulverdiffraktometer STOE STADI P, mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Ge 111^{*} Monochromator und gekrümmtem OED (ortsempfindlicher Detektor) zum Einsatz. Die Strahlleistung wurde mit 30 mA, 40 kV eingestellt. Bei der Messung rotierten die Proben, um eine gleichmäßige Erfassung aller Kristallebenen zu gewährleisten.

3.2 Optische Charakterisierung

3.2.1 Photolumineszenz

Die wichtigste Methode zur allgemeinen Charakterisierung von Leuchtzentren ist die Messung der Photolumineszenz (PL). Hierbei wird der Leuchtstoff mit einer Wellenlänge im Absorptionsbereich der lichtemittierenden Übergänge des Aktivators angeregt. Die Lage der Emissionsmaxima im PL-Spektrum gibt Auskunft über den Valenzzustand des Europiums und ist im Falle von Eu^{2+} abhängig von Veränderungen der atomaren Umgebung.

Ein großer Anteil der PL-Messungen wurde mit dem Fluorescence Spectrometer Cary Eclipse von Varian durchgeführt. Das Gerät verfügt sowohl auf der Anregungsseite als auch auf der Emissionsseite über einen Gitter-Monochromator und einen Chopper, um durch Lock-in-Technik das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Es ist mit einer Xe-Lampe als Lichtquelle ausgestattet und kann intern über die dazugehörige Programmsteuerung und extern mit zusätzlichen Filtern bestückt werden, um z. B. den Durchlass höherer Beugungsordnungen zu unterbinden.

^{*} Ge 111 steht für die 111-Gitterebene eines Germanium-Einkristalls.

3.2.1.1 Fluoreszenz

Der Übergang $4f^65d \rightarrow 4f^7$ des Eu^{2+} im CsBr:Eu^{2+} fluoresziert bei ca. 440 nm. Damit kann das zweiwertige Eu^{2+} im Speicherleuchtstoff nachgewiesen werden. Fluoreszenzmessungen wurden mit einer Anregungswellenlänge von 250 nm durchgeführt. Ein Bandfilter mit einem Transmissionsbereich von 250 - 395 nm auf der Anregungsseite und ein sogenannter Weißglasfilter (Kantenfilter) mit einem Transmissionsbereich von 295 nm bis NIR auf der Emissionsseite dienten zur Unterdrückung von Artefakten.

3.2.1.2 Nachleuchten bei UV-Anregung

Das Europiumion kann in Festkörpern in zwei stabilen Oxidationsstufen vorkommen, zweiwertig und dreiwertig. Um Information über eine mögliche Änderung der Oxidationsstufe des Aktivators zu erlangen, ist deshalb gezielt auch die Eu^{3+} -Emission untersucht worden. Bedingt durch die lange Lebensdauer des angeregten Zustands des Eu^{3+} (ms-Bereich) verglichen mit der relativ kurzen Lebensdauer des Eu^{2+} ist die Identifizierung von dreiwertigem Eu^{3+} bei Fluoreszenzmessung erschwert. Eu^{3+} ist aber durch sein charakteristisches Phosphoreszenzspektrum identifizierbar. Da es sich bei der Phosphoreszenz um eine verzögerte Emission handelt, wird sie im Folgenden unter dem allgemeinen Begriff Nachleuchten (NL) aufgeführt.

Das Nachleuchten bei der PL (PL-NL) wurde mit einer Verzögerungszeit von 0,2 ms zwischen Anregungspuls und dem Beginn der Auslesesequenz erfasst. Da die PL-NL-Spektren bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen im UV-Bereich aufgenommen wurden, musste die Bestückung mit Filtern jeweils angepasst werden.

3.2.1.3 Anregungsspektren

Zur weiteren Charakterisierung des Lumineszenzzentrums wurden PL-Anregungsspektren sowohl für Fluoreszenz- als auch für die Phosphoreszenz- bzw. NL-Banden erstellt. Dazu wurde der Monochromator auf der Emissionsseite des Cary Eclipse auf eine jeweils bestimmte Wellenlänge eingestellt. Für die gewählte Emissionswellenlänge wurde die Anregungswellenlänge im relevanten Bereich durchgeföhren.

3.2.2 Stimulationsempfindlichkeit

Zur Charakterisierung von Röntgenspeicherleuchtstoffen ist die Stimulationsempfindlichkeit eine entscheidende Größe, da diese Information über die Empfindlichkeit des Materials für die vorangegangene Röntgenbestrahlung liefert und somit dessen Eignung als Speicherleuchtstoff beschreibt. Dies beinhaltet neben der Untersuchung der stimulierten Emission vor allem die Messung von Stimulationspektren und das zeitliche Ausleseverhalten des Speicherleuchtstoffes.

Die Bestrahlung der Proben geschah an der TU-Darmstadt mit einem kommerziellen Röntgengenerator der Firma Siemens (x-1426 Polymobil) unter Verwendung eines Al-Filters bei 75 kV Röhrenspannung und 100 mA (5 s-Pulse mit je 20 mAs). Lediglich für die Intensitätsmessung an einem kommerziellen Auslesegerät der Firma Kodak wurde eine andere Bestrahlungsquelle verwendet. Hier wurde ein Röntgenstrahler der Firma Siemens (Typ Straton) mit einer Röntgenspannung von 80 kV, Röhrenstrom 4 mA, 0,5 mm Cu-Vorfilterung, 1 s Bestrahlungsdauer und ca. 20 cm Abstand eingesetzt.

3.2.2.1 Intensitätsmessung an einem kommerziellen Auslesegerät

Zur Ermittlung der Photostimulationsempfindlichkeit wurde ein kommerziell erhältliches Auslesegerät (Kodak Digital Science™ CR System 400, ausgelegt für das Auslesen von BaFBr:Eu²⁺ Kodak Speicherfolie GP25) eingesetzt. Integriert in das Auslesegerät ist ein scannender HeNe-Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$) zur Stimulation, ein geeigneter Filtersatz zur Trennung von Emissions- und Stimulationslicht, sowie ein Photomultiplier zur Detektion des emittierten Signals.

Dasselbe Gerät wurde auch für die Messung des Nachleuchtens der PSL (im Folgenden PSL-NL genannt) mit einer Verzögerung von 0,4 ms zwischen dem Auslösen des Anregungslichts und der Detektion des Emissionslichts verwendet.

Nach jedem Experiment wurden die Proben mit vier 20 W Halogenlampen gelöscht, um sie für den nächsten Messzyklus vorzubereiten.

3.2.2.2 PSL-Anregungsspektren

Als Ergänzung zur Intensitätsmessung bei konstanter Anregungswellenlänge können aus PSL-Anregungsspektren Informationen über die F-Zentrenstruktur gewonnen werden.

Mit dem Röntgengenerator x-1426 Polymobil wurden Proben zunächst bestrahlt und anschließend mit monochromatischem Licht im Bereich 800 nm - 500 nm ausgelesen. Als Anregungsquelle für die bestrahlte Probe diente eine 75 W Xenon-Lampe (Hamamatsu L2174) in Verbindung mit einem Monochromator (Jobin-Yvon, Modell DH10). Das monochromatische Licht wurde über ein Lichtleitkabel auf die Probe geführt. Ein Gelbglass-Kantenfilter (GG435 von Schott) wurde zwischen Anregungsstrahl und Probe positioniert, um die Transmission höherer Ordnungen des Anregungslichtes zu verhindern. Das von der Probe emittierte Licht wurde über ein Linsensystem auf einen Photomultiplier (Hamamatsu, Modell R4220) fokussiert. Zwei vor dem Photomultiplier platzierte Blauglasfilter (Schott, BG3 und BG39) sorgten für eine Begrenzung der Transmission auf die Emissionsbande des Eu^{2+} . Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses war ein Chopper auf der Anregungsseite angebracht. Das Signal des Photomultipliers wurde über einen Lock-in-Verstärker (Stanford Research Systems, Modell SR830 DSP) mit der Frequenz des Choppers abgestimmt und schließlich an einen PC zur Verarbeitung weitergeleitet. Der Aufbau für die Messung der Stimulationsspektren ist in Abb. 10 schematisch dargestellt.

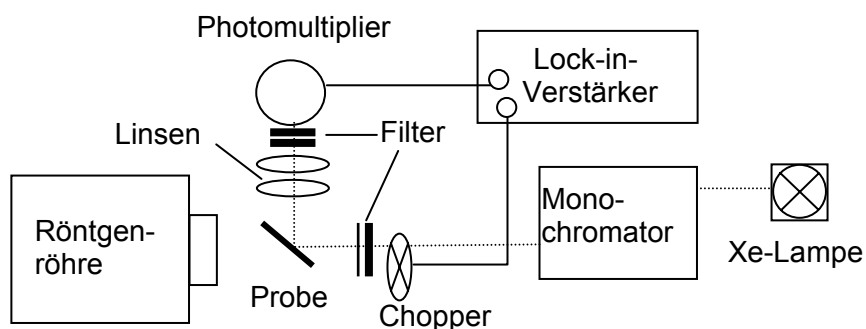


Abb. 10 Messaufbau zur Messung von PSL-Anregungsspektren.

3.2.2.3 Tieftemperatur-PSL

Angeregte Elektronen in F-Zentren, die mit einem Eu^{2+} /Loch-Komplex korrelieren (korrelierte Zentren), benötigen keine thermische Energie, um zu diesem Komplex zu gelangen [Seg88]. Durch Vergleich der PSL-Intensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen kann daher der Anteil korrelierter Zentren bestimmt werden. Hierzu wurden PSL-Messungen bei 4 K (liquid He temperature, LHeT) und RT mit dem Aufbau für die Messung der PSL-Anregungsspektren durchgeführt. Die zu

untersuchenden Proben wurden in einen Bad-Kryostat (Oxford Instruments Limited, 30276) platziert, in der die Probe in der Weise drehbar gelagert war, dass sie in Richtung der Strahlenquelle und in Auslesestellung gedreht werden konnte. Mit einem Temperaturregler (Modell ITC4, Oxford Instruments Ltd.) wurden die verwendeten Messtemperaturen eingestellt.

3.2.2.4 Zeitliches Ausleseverhalten

Ein für die Eignung als Speicherleuchtstoff wesentlicher Faktor erhebt die Frage, wie schnell die gespeicherte Information bei konstanter Stimulationsenergie ausgelesen werden kann. Im Falle eines monoexponentiellen Rückgangs der Intensität I mit der Stimulationszeit t , ist die optische Auslesekonstante τ_{auslesen} definiert durch

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{auslesen}}}\right). \quad \text{Gl. 4}$$

Die für die Stimulierbarkeit des Röntgenspeicherleuchtstoffes charakteristische Größe ist der optische Wirkungsquerschnitt σ . Mit der Zeitkonstanten τ_{auslesen} , die sich aus dem Ausleseexperiment ergibt, kann dieser mit Hilfe der Gleichung

$$\tau_{\text{auslesen}} = (\sigma \cdot I_0)^{-1} \quad \text{Gl. 5}$$

bestimmt werden. Dazu wird die Intensität I_0 des Anregungslichtes am Probenort benötigt, die sich aus der Laserleistung ergibt.

Abb. 11 zeigt den Messaufbau Ermittlung des Ausleseverhaltens.

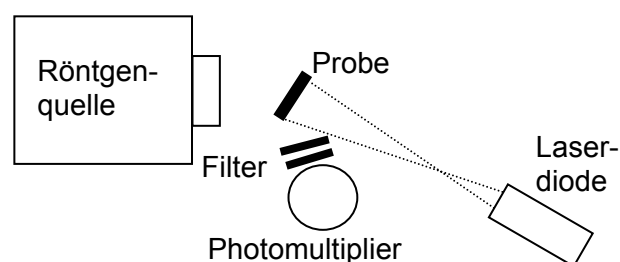


Abb. 11 Aufbau zur Messung des zeitlichen Ausleseverhaltens bei der PSL.

Mit der Anordnung aus Abb. 11 wurde der zeitliche PSL-Intensitätsverlauf bei konstanter Anregung aufgenommen. Zunächst wurden die Proben mit der Auslesedosis bestrahlt, wobei die Probenoberfläche zur Röntgenquelle hin zeigte. Danach wurden die Proben für den Auslesevorgang in Richtung Ausleselicht gedreht. Als Auslesequelle diente ein fokussierendes Diodenlaser-Modul (Schäfter+Kirchhoff, Typ: 13-M-M60-S+55CM-685-45-M02-T12-2) mit einer Maximalleistung von 40 mW und einem Wellenlängenmaximum bei 682 nm. Zur Messung des Ausleseverhaltens wurde der Laser so angebracht, dass der aufgestreute Strahl die Probe vollkommen überdeckte. Mit dem Beginn der Messung wurde der Laser angeschaltet und während der Messzeit auf konstanter Intensität gehalten (Rechteckanregung). Das Auslesen der von der Probe emittierten Strahlung erfolgte durch einen Photomultiplier (Hamamatsu, Modell R4220) mit den vorgesetzten Filtern BG3 und BG39. Über eine Photoncounterkarte wurde die Intensität mit einer Integrationszeit von 100 μ s und einer Gesamtmessdauer von 0,8 s erfasst*.

Zur Messung der Laserleistung wurde ein Laser Power Meter von EG&G (Electro-Optics, Salem Massachusets, Model 461-1A) mit einem Silicon Detector (Model 460-2) verwendet. Die runde Auslesefläche des Detektors betrug genau 1 cm². Die Leistung am Probenort pro cm² Flächeneinheit betrug 11 mW. Durch Berechnung der Energie des einzelnen Photons mit der Wellenlänge 682 nm ergibt sich die Anzahl der Photonen, die bei der gemessenen Leistung pro Zeiteinheit auf eine Fläche von einem cm² auftrifft, wie folgt:

1 eV entspricht einer Energie von $1,602 \cdot 10^{-19}$ J. 682 nm entsprechen 1,82 eV. Daraus ergibt sich eine Photonenenergie von

$$\frac{1,82}{1} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2,92 \cdot 10^{-19} \text{ J}.$$

Aus der gemessenen Leistung von $11 \cdot 10^{-3}$ J/s ergibt sich ein Fluss von

$$\frac{11 \cdot 10^{-3} \text{ Js}^{-1}}{2,92 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 3,77 \cdot 10^{16} \frac{\text{Photonen}}{\text{s}} \text{ auf } 1 \text{ cm}^2 \text{ Detektorfläche.}$$

Damit wird also eine Intensität von $I_0 = 3,77 \cdot 10^{16} \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ erreicht.

* Die Schaltzeit des Laser-Moduls wurde vom Hersteller mit etwa 20 μ s angegeben und lag damit unterhalb der Integrationszeit für ein Messfenster. Sie ist vernachlässigbar gegenüber der Gesamtmessdauer.

3.2.3 Photostimulierte Lumineszenz

Das Spektrum der stimulierten Emission wird neben den Anregungsspektren der PSL zur Charakterisierung der beteiligten Leuchtzentren aufgenommen. Die Emission bei photostimulierter Lumineszenz wurde mit dem in 3.2.1 vorgestellten Spektrometer von Varian aufgenommen, mit dem es möglich ist, die photostimulierte Fluoreszenz und das Nachleuchten der PSL separat voneinander zu messen. Die Methoden werden im Folgenden näher beschrieben.

3.2.3.1 Photostimulierte Fluoreszenz

Für die Messung der photostimulierten Emission mit sehr kurzer Lebensdauer wurde das Cary Eclipse Spektrometer von Varian im Fluoreszenz-Modus verwendet. Es wurde so betrieben, dass auf der Anregungsseite Licht mit einer festen Wellenlänge von 680 nm auf die Probe traf. Zusätzlich verhinderte ein externer Rotglasfilter (RG665 von Schott) die Transmission kürzerer Wellenlängen. Da das Spektrum der Probe nur spektral gescannt und nicht simultan aufgenommen werden konnte, wurde ein schneller Scanmode gewählt, so dass jedes Spektrum innerhalb weniger Sekunden vollständig gemessen wurde.

3.2.3.2 Photostimuliertes Nachleuchten

Um langlebige Prozesse bei der PSL (PSL-NL) zu erfassen, wurde das Cary Eclipse im Phosphoreszenz-Modus auf eine Verzögerungszeit von 0,2 ms zwischen der Anregung der F-Zentren und der Messung der Emission eingestellt. Diese Verzögerung dient der Unterdrückung der kurzlebigen Fluoreszenz, die nach den 0,2 ms abgeklungen ist. Der Aufbau wurde dabei wie bei der „Photostimulierten Fluoreszenz“ belassen.

3.2.4 Lebensdauer des angeregten Zustandes im Aktivator

Die Messung der Lebensdauer des angeregten Zustandes liefert im Falle des Eu^{2+} Informationen über die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen angeregtem $4f^65d$ -Zustand und dem Grundzustand $4f^7$. Dadurch können Eu^{2+} -Ionen auf unterschiedlichen Gitterplätzen durch ihre unterschiedliche Lebensdauer nachgewiesen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Lebensdauer des Eu^{2+} -Übergangs in

Photolumineszenz ohne Röntgenbestrahlung sowie die Lebensdauer bei photo-stimulierter Lumineszenz nach Röntgenbestrahlung ermittelt.

3.2.4.1 Lebensdauer bei direkter Anregung des Aktivators

Die PL-Lebensdauer, die bei monoexponentiellem Zerfall über die Zeitkonstante τ_{PL} definiert wird, ist charakteristisch für einen strahlenden Übergang eines Elements in einer bestimmten kristallographischen Umgebung. Änderungen in den Umgebungsbedingungen dieses Elements führen bei Übergängen mit Beteiligung von Bindungselektronen – wie es bei Eu^{2+} (5d-Elektronen) der Fall ist – zu einer Änderung der Lebensdauer. In Abb. 12 ist der Messaufbau für die Lebensdauer-Messung bei direkter Anregung des Aktivators schematisch dargestellt.

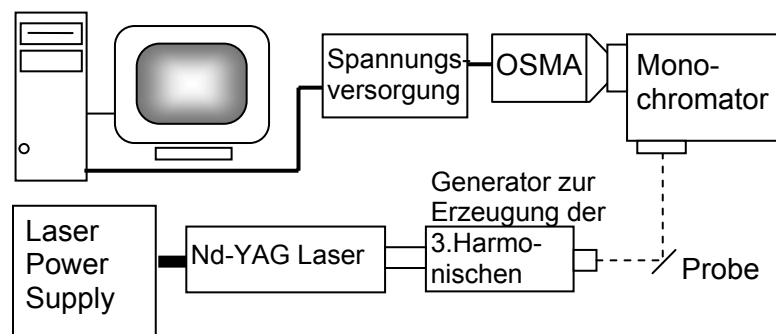


Abb. 12 Schematische Darstellung (Modulbauweise) für die Lebensdauerermessung bei direkter Anregung des Aktivators Eu^{2+} .

Zur Anregung wurden Komponenten der Firma Solar Laser Systems eingesetzt. Der Strahl eines Nd-YAG Laser (LQ129) wurde dabei in einen Generator zur Erzeugung der 3. Harmonischen der Ausgangswellenlänge geleitet (LG 103). Das erzeugte Licht mit einer Wellenlänge von 355 nm und einer Pulslänge von wenigen ns wurde dann auf die Probe geleitet. Ein Teil des von der Probe emittierten Lichtes gelangte auf den Eintrittsspalt eines Monochromators (Princeton Instruments, SpectraPro 2300i), der durch einen Gelbglas-Filter (Schott, GG 420) vor der Transmission reflektierten Anregungslichts geschützt wurde. Das vom Monochromator disperierte Licht wurde von einer Multichannel Plate (PI-MAX, Princeton Instruments) spektral aufgelöst detektiert.

3.2.4.2 Lebensdauer bei Photostimulierter Lumineszenz

Die Lebensdauer des Aktivators bei der PSL wurde in einem speziellen Aufbau untersucht. Eine Blitzlampe der Marke Nanolite (Typ KL-L) lieferte 18 ns (Halbwertsbreite) lange Lichtblitze, wobei ein einzelner Blitz laut Hersteller eine Energie von 25 mJ besitzt. Mit einem Rotglasfilter (Schott, RG665) wurde der stimulierende Teil des Entladespektrums auf die Probe gelassen und das Auftreffen von kurzwelligem Licht verhindert.

Die resultierende Emission wurde mit einem Photomultiplier (Hamamatsu, R943-02) in Kombination mit einem Oszilloskop detektiert. Zwei Blauglasfilter (Schott, BG3 und BG39) dienten dabei zur Trennung der Emission der Eu^{2+} -Emissionsbande von dem stimulierenden Licht. Für die genaue Messung der kurzen Signale ($< 1 \mu\text{s}$) wurde parallel zum internen 50Ω -Widerstand des Oszillographen ein weiterer externer 50Ω -Widerstand geschaltet. Die am Oszilloskop aufgezeichnete Messkurve konnte mit einem Labview-Programm als ASCII-Datei ausgelesen und dargestellt werden. Der entsprechende Messaufbau ist in Abb. 13 dargestellt.

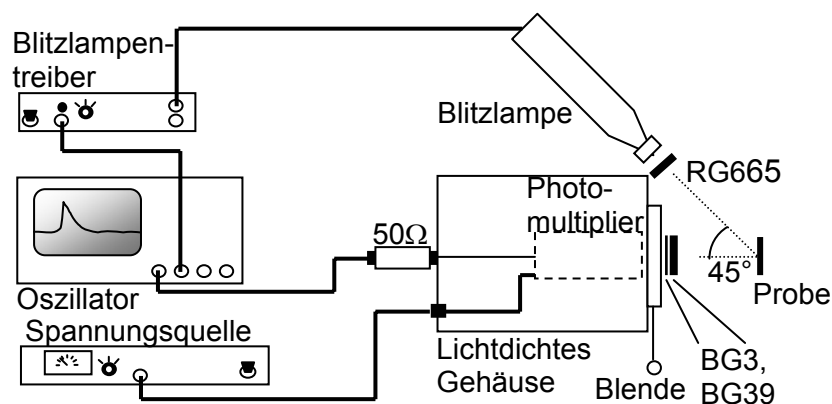


Abb. 13 Messanordnung zur Aufzeichnung der Lebensdauer der PSL.

3.2.5 Remission

Absorptionsspektren bestrahlter Proben enthalten Informationen über entstandene Defektzentren wie z.B. Farbzentren und werden daher zusätzlich zur Identifizierung der Zentren aufgezeichnet. Da es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben um gepresste Pulver und nadelförmige Schichten handelt, die nur gering transluzent bis opak vorliegen und diffus streuen, können Absorptionsmessungen nicht in Transmission- oder in direkter Reflexionsstellung durchgeführt werden. Bei diffusen

Streuern bietet sich die Methode der Remission (diffuse Reflexion) an. Bei dieser Methode wird die Probe in Reflexionsstellung hinter einer Ulbricht-Kugel platziert und mit monochromatischem Licht durch eine kleine Öffnung auf der Vorderseite der Ulbricht-Kugel bestrahlt. Das von der Probe reflektierte Licht wird durch Mehrfachreflexion in der Ulbricht-Kugel auf verschiedene Detektoren gelenkt (PbS-Zelle für den NIR-Bereich, Photomultiplier für den UV-VIS-Bereich). Die so gemessene Remission R kann mit der Kubelka-Munk-Beziehung [Kub31] in eine der Absorption proportionalen Größe α umgerechnet werden:

$$\alpha \sim \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Gl. 6}$$

Die Remissionsmessungen wurden mit einem UV/VIS/NIR Spektrometer (Perkin Elmer, Lambda 900) durchgeführt. Vor einer Messserie wurde zunächst ein Standard (Labsphere®) als Referenz in einem Wellenlängenbereich von 200 nm bis 2500 nm gemessen. Alle Probenmessungen wurden dann automatisch mit dem Referenzdatensatz korrigiert. Später wurden alle Messungen an bestrahlten Proben auf die jeweils unbestrahlten normiert. Dadurch war es möglich, Änderungen des Absorptionsverhaltens, die sich durch die Bestrahlung und durch weitere Behandlungen der Proben ergaben, darzustellen.

3.2.6 Thermisch stimulierte Lumineszenz

Mit Hilfe der Methode der „Thermisch stimulierten Lumineszenz (TSL)“ lassen sich die Anzahl thermisch stimulierbarer Fallentypen und deren thermische Stabilität ermitteln.

Für die Messung wurde ein Gehäuse mit einem rotierbaren Heizelement und einem integrierten Photomultiplier (Hamamatsu, R1463) mit vorgelagertem Filter (BG3) verwendet. Das Heizelement wurde über einen Regler der Firma Eurotherm (2408)

* In die genaue Berechnung der Absorption fließt noch ein Streufaktor ein, der hier jedoch vernachlässigt werden konnte, da nur Änderungen im Absorptionsverhalten betrachtet wurden. Die genaue Gleichung lautet $\frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S}$. ($K = 2\alpha$, α = Absorptionskoeffizient und S = Streumodul).

gesteuert und eignete sich für Messungen im Temperaturbereich von 0 - 200°C. Die Datenerfassung erfolgte über einen PC. Der Aufbau ist in Abb.14 dargestellt.

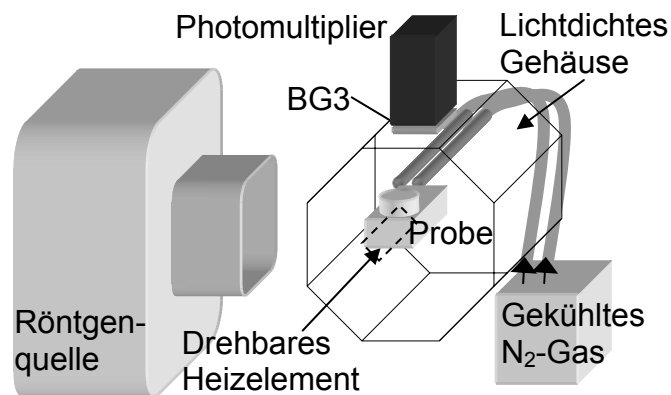


Abb. 14 Anordnung für die Messung der TSL.

Ergänzend dazu wurden TSL-Emissionsspektren gemessen, um festzustellen, welche Leuchtzentren für die TSL verantwortlich sind. Als Heizelement wurde die Heizkatusche eines temperaturregelbaren LötKolbens verwendet. Probenstücke mit einer Fläche $< 1 \text{ cm}^2$ konnten damit weitgehend homogen aufgeheizt werden. Die zu messende Probe wurde mit Fixierschrauben auf dem Probenhalter angebracht und mit einer dünnen Aluminiumfolie lichtdicht abgedeckt. So gelagert wurde die Probe mit dem x-1426 Polymobil bestrahlt und anschließend in das Photospektrometer von Varian (Kapitel 3.2.1) eingebaut. Bei verschiedenen Temperaturen konnte so das zugehörige Emissionsspektrum bei der TSL als Funktion der Temperatur gemessen werden. Da die Messung der TSL jedoch von der Heizrate abhängig ist, lassen sich hier nur qualitative Aussagen über die Korrelation von Temperatur und Emissionsspektrum treffen.

4 Untersuchungen zur Strahlenstabilität

Ein guter Röntgenspeicherleuchtstoff muss im Wesentlichen zwei Kriterien erfüllen:

1. Eine effiziente Wandlung der Röntgenstrahlung in ein latentes Bild, d.h. die effiziente Bildung von Farbzentren und Lochspeicherzentren, die über den Mechanismus der PSL wieder ausgelesen werden können.
2. Die Erzeugung der PSL-aktiven Zentren mit der Röntgenbestrahlung muss reversibel sein, um eine Wiederverwendbarkeit des Speicherleuchtstoffes und die Reproduzierbarkeit der Bildinformation zu gewährleisten. D.h. der Speicherleuchtstoff darf keine Strahlenschäden entwickeln, die die PSL-Empfindlichkeit bei ansteigender applizierter Gesamtdosis reduzieren.

Das erste Kriterium erfüllt CsBr:Eu²⁺ sehr gut. Kriterium 2 wird, wie im Folgenden dargestellt, nur bedingt erfüllt. Dies verhindert zum gegenwärtigen Zeitpunkt die Einführung von nadelförmigem CsBr:Eu²⁺ als kommerzielles Produkt. Um jedoch den viel versprechenden Ansatz, Speicherleuchtstoffe mit hoher Auflösung bei gleichzeitig herausragender Empfindlichkeit herzustellen, weiter verfolgen zu können, ist es unabdingbar, die Ursachen der Strahleninstabilität zu verstehen. Experimente hierzu finden sich in Kapitel 4.1 bis 4.3. Darauf aufbauend werden gezielt Versuche zur Optimierung der Strahlenstabilität bei gleichzeitiger Beibehaltung der Nadelstrukturierung durchgeführt. Hierzu wird auf die Kapitel 4.4 bis 4.6 verwiesen.

4.1 Befund der strahlungsinduzierten Degradation

Obgleich sich seit der Einführung des Speicherleuchtstoffes CsBr:Eu²⁺ im Jahr 2001 [Sch01c] zahlreiche Publikationen und Patente mit nadelstrukturierten Speicherleuchtstoffen befassen, wird die mangelnde Strahlenstabilität der CsBr:Eu²⁺-NIPs in der Literatur bislang noch nicht eingehend behandelt. Schmitt [Sch03c] macht lediglich die Feststellung, dass eine NIP im Dosisbereich von 0 – 2 Gy eine Verschlechterung von 20 % erfährt. Daher wird im Folgenden zunächst der experimentelle Befund der Degradation für einen größeren Dosisbereich dargelegt.

4.1.1 Abnahme der PSL-Empfindlichkeit

Die Strahlenstabilität von CsBr:Eu²⁺ NIPs wurde wie folgt untersucht: Zunächst wurden jungfräuliche (unbestrahlte) CsBr:Eu²⁺-NIPs (im Folgenden nur NIPs genannt) mit einer Auslesedosis von 370 mGy bestrahlt und die resultierende PSL mit der in Kapitel 3.2.2.2 beschriebenen Methode ausgelesen. Danach wurden die Proben mit einer „Schädigungsdosis“ bestrahlt, optisch vollständig gelöscht und erneut mit der Auslesedosis von 370 mGy beaufschlagt. Anschließend wurde die verbleibende Stimulationsempfindlichkeit ermittelt. Dieser Vorgang wurde mit weiteren Schädigungsdosen (applizierte Dosis) mehrmals wiederholt. Die Stimulationsempfindlichkeit wurde bei diesem Experiment jeweils durch Aufnahme des Stimulationsspektrums und anschließende Integration desselben bestimmt. Die so ermittelten PSL-Intensitäten sind als Punkte in Abhängigkeit von der Strahlenschädigungsdosis in Abb. 15 dargestellt.

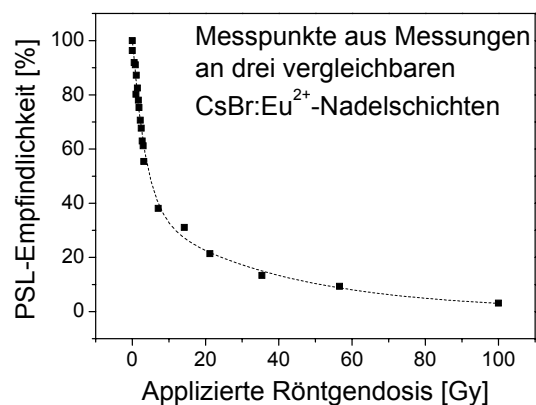


Abb. 15 PSL von NIPs in Abhängigkeit von der Strahlenschädigungsdosis. Die gestrichelte Linie ist als Hilfslinie gedacht. Die Abb. entspricht der bereits zur Motivation (Abb. 4) gezeigten Kurve.

Das Bild zeigt den Strahlenschädigungsverlauf von Abb. 4, der zur Motivation dieser Arbeit in der Einleitung bereits gezeigt worden ist. Nach einer Dosis von etwa 22 Gy hat eine NIP einen Empfindlichkeitsrückgang von annähernd 80 % erlitten. Im Vergleich dazu wurde eine kommerzielle hoch auflösende Speicherleuchtstoffolie auf BaFBr:Eu²⁺-Basis (STV_N) von Fuji gemessen. Nach einer Dosis von etwa 22 Gy zeigte die Folie einen Verlust an PSL-Empfindlichkeit von nur 10 % gegenüber dem Anfangswert.

Um zu demonstrieren, dass sich die Elektronenspeicherzentren bei der Bestrahlung nicht ändern, sind in Abb. 16 die PSL-Anregungsspektren von vier Messpunkten aus Abb. 15 dargestellt.

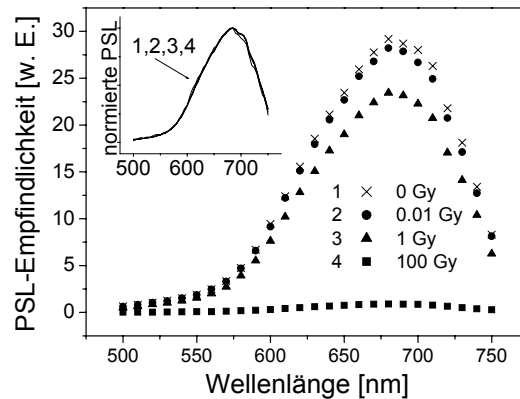


Abb. 16 PSL-Anregungsspektren einer neuen und 3 unterschiedlich geschädigter NIPs. Im eingefügten Bild sind die gleichen Spektren in normierter Form übereinander gelegt.

Man erkennt die strahlungsbedingte Abnahme der Amplitude der F-Zentren-Stimulationsbande mit steigender Schädigungsdosis. Das eingefügte Bild (Abb. 16, links oben) zeigt aber auch, dass die spektrale Form sich nicht ändert. Dies deutet auf ein unverändertes F-Zentrum als Elektronenspeicherzentrum hin.

4.1.2 Untersuchung des optischen Wirkungsquerschnittes

Die Abnahme der PSL-Empfindlichkeit kann allerdings auch durch eine Veränderung des optischen Wirkungsquerschnittes des F-Zentrums bewirkt werden. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass zur Aufnahme der obigen Stimulationsspektren eine sehr kurze Auslesezeit verwendet wird und damit nur die Anfangsamplitude der auszulesenden Gesamtinformation bestimmt wird. Damit diese Anfangsamplitude jedoch für die Gesamtanzahl der Zentren und damit für die PSL-Empfindlichkeit repräsentativ ist, muss gewährleistet werden, dass sich die optische Auslesezeitkonstante $\tau = (I_0 \sigma)^{-1}$ nicht mit der applizierten Schädigungsdosis ändert. Für die PSL-Intensität während des Auslesens gilt, wie oben bereits dargestellt (Gl. 4):

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{auslesen}}}\right).$$

Durch eine Verkleinerung des optischen Wirkungsquerschnittes würde sich z. B. τ_{auslesen} vergrößern, während sich die Anfangsintensität der PSL verkleinert, was bei der oben angesetzten gleichen Auslesezeit für alle PSL-Anregungsspektren zu einer kleineren Intensität und damit auch zu kleineren Empfindlichkeiten führen würde.

Um diese Möglichkeit auszuschließen, wurde mit dem in Kapitel 3.2.2.4 beschriebenen Aufbau das zeitliche Ausleseverhalten bei einer optischen Stufenanregung der Stimulation gemessen. Aus der experimentell ermittelten optischen Auslesezeitkonstante τ_{auslesen} , die die zeitliche Abnahme der PSL-Zentren beschreibt, errechnet sich bei bekannter Intensität des Stimulationslichts I_0 der optische Wirkungsquerschnitt gemäß Gl. 5. In Abb. 17 ist exemplarisch die PSL-Intensität in Abhängigkeit von der Auslesezeit dargestellt. Deutlich erkennt man, dass es sich nicht um einen monoexponentiellen Abfall handelt.

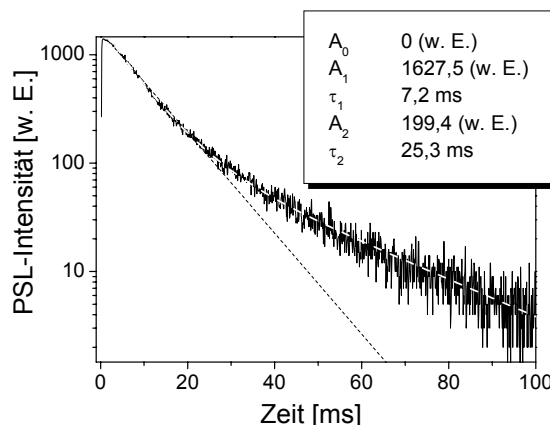


Abb. 17 Exemplarische Messung (hier: ungeschädigte Probe) des Ausleseverhaltens bei der Photostimulierten Lumineszenz. Im Kasten sind die gefitteten Parameter angegeben. Die gestrichelte Linie gibt den angefitteten Kurvenverlauf wieder. Die gepunktete Linie markiert das Ausleseverhalten der schnellen Komponente.

Zur Anpassung der Messdaten wurde daher ein Zerfall von zweiter Ordnung angesetzt:

$$I = A_0 + A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad \text{Gl. 7}$$

Die sich aus diesem Ansatz ergebende Fitkurve samt der dazu gehörenden Fitparameter sind zusätzlich zur Messung in Abb. 17 angegeben. Wie zu erwarten,

ergibt sich der konstante Beitrag A_0 zu null. Aus den so ermittelten Zeitkonstanten werden mithilfe von Gl. 5 unter Berücksichtigung der in 3.2.2.4 ermittelten Intensität des Ausleselichts ($I_0 = 3,77 \text{ Photonen} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) die Wirkungsquerschnitte errechnet. Diese sind in Abhängigkeit von der Strahlenschädigungsdosis in Abb. 18 dargestellt und es zeigt sich, dass sie im Wesentlichen konstant sind.

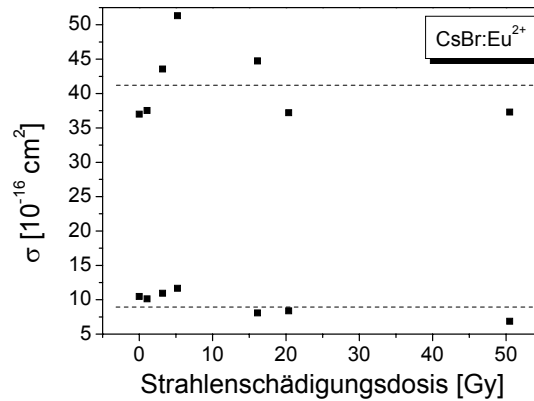


Abb. 18 Wirkungsquerschnitt σ einer CsBr:Eu^{2+} -NIP in Abhängigkeit von der Strahlenschädigungsdosis.

Die gemittelten Wirkungsquerschnitte und der entsprechende Wert für die jeweilige Zeitkonstante τ_{auslesen} sind in Tab. 5 aufgelistet. Mit diesem Ergebnis ist gewährleistet, dass die in Abb. 16 dargestellten Intensitäten tatsächlich ein Maß für die Abnahme der beobachteten PSL-Zentrenzahlen mit der applizierten Röntgendosis sind und nicht durch eine Veränderung des Wirkungsquerschnittes der F-Zentren zustande kommt.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass der Wirkungsquerschnitt σ unter Berücksichtigung der Leistung des Ausleselasers die praktische Begrenzung für die während der Aufnahme eines Röntgenbildes benötigte Auslesezeit darstellt. Er ist deshalb ein entscheidender Faktor für die Effizienz eines Röntgenspeicherleuchtstoffes. Vergleichswerte anderer Röntgenspeicherleuchtstoffe [Seg98] sind in Tab. 5 aufgeführt.

Speicherleuchtstoff	τ_{auslesen} [ms]	σ [10^{-16}cm^2]
NIP CsBr:Eu²⁺		
Langsame Komponente	29	9
Schnelle Komponente	6	41
Andere Speicherleuchtstoffe zum Vergleich		
BaFBr	-	2
BaF(Br _{0,84} I _{0,16}):Eu ²⁺	-	7
RbBr:Ti ⁺	-	13
RbI:Ti ⁺	-	19

Tab. 5 Optische Auslesezeitkonstanten einer NIP für die langsame und die schnelle Komponente und die daraus ermittelten Wirkungsquerschnitte für eine NIP. Unten: Wirkungsquerschnitte weiterer Speicherleuchtstoffe zum Vergleich (aus: [Seg98]).

Es zeigt sich, dass der Wirkungsquerschnitt der schnellen Komponente von CsBr:Eu²⁺ ($41 \times 10^{-16} \text{cm}^2$) doppelt so groß ist wie in RbI:Ti⁺ ($19 \times 10^{-16} \text{cm}^2$) und fast sechsmal so groß wie in BaF(Br_{0,84}I_{0,16}):Eu²⁺ ($7 \times 10^{-16} \text{cm}^2$), dem derzeit kommerziell verwendeten Speicherleuchtstoff ([Son83], [Mun01]). Da für die Aufnahme eines Bildes die schnelle Komponente in CsBr:Eu²⁺ überwiegt, kann mit CsBr:Eu²⁺ ungefähr sechsmal schneller ausgelesen werden, was einen großen Vorteil für diesen neuen Speicherleuchtstoff darstellt.

4.1.3 Abnahme der Eu²⁺-Fluoreszenz

Die im vorigen Abschnitt detektierte Abnahme der PSL-Empfindlichkeit kann zwei Ursachen haben: erstens könnten die F-Zentren als Elektronenspeicher zerstört werden oder zweitens die Eu²⁺-Ionen als Aktivatoren ihre Iochspeichernde Eigenschaft oder ihre Emissionsfähigkeit verlieren. Ersteres kann durch einen Vergleich von Absorptionsspektren, die später in Kapitel 4.3.1 der Identifikation von Defektzentren dienen, ausgeschlossen werden, da die F-Zentrendichte mit der Strahlenschädigung sogar minimal zunimmt. Um die zweite mögliche Ursache zu prüfen, wurde die UV-angeregte Fluoreszenz (siehe Kapitel 3.2.1.1) einer NIP im unbestrahlten Zustand und nach verschiedenen Strahlenschädigungsgraden gemessen. Diese Messung erlaubt es die Lumineszenzfähigkeit der Eu²⁺-Ionen ohne die Einbeziehung des Elektronenspeicherzentrums zu bestimmen. Hierzu wurden mit

dem Fluoreszenzspektrometer von Cary Eclipse PL-Fluoreszenzspektren einer unbestrahlten Probe aufgenommen. Anschließend wurde die Probe mit einer Röntgendosis bestrahlt, optisch gelöscht und erneut die PSL bestimmt. Die Prozedur wurde mit unterschiedlichen Bestrahlungsdosen wiederholt, so dass die PL-Intensität als Funktion der Strahlenschädigungsdosis erhalten wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 19 dargestellt.

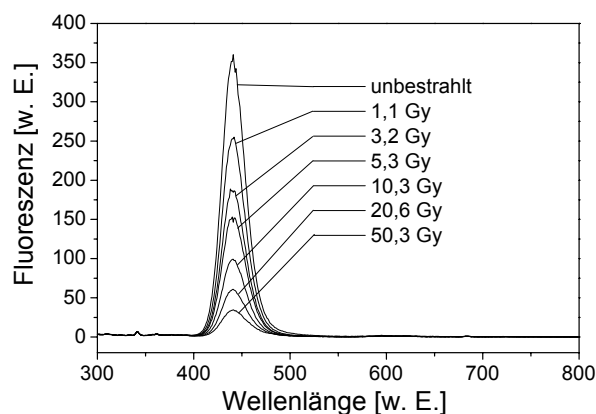


Abb. 19 Spektral aufgelöste Fluoreszenz einer unbestrahlten NIP und nach deren Bestrahlung mit unterschiedlichen Bestrahlungsdosen (gemessen jeweils im gelöschten Zustand).

Alle Fluoreszenzspektren enthalten lediglich eine Emissionsbande mit einem Maximum bei 440 nm, die dem Übergang $4f^65d \rightarrow 4f^7$ des Eu^{2+} -Ions zuzuordnen ist. Die Form der Spektren weist keine wesentlichen Änderungen auf. Der Vergleich der Intensitäten zeigt jedoch eine Abnahme der Eu^{2+} -Emission mit steigender Schädigungsdosis. Um Rückschlüsse ziehen zu können, ob der Verlust an PSL durch den Rückgang des emittierenden Europiums begründet ist, wurden die Intensitäten der Fluoreszenzmessungen normiert und zusammen mit der PSL aus Abb. 15 aufgetragen (siehe Abb. 20).

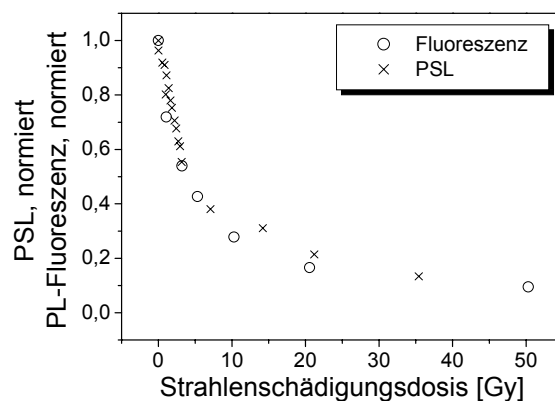


Abb. 20 Vergleich der normierten Fluoreszenz-Intensität und der normierten PSL-Empfindlichkeit in Abhängigkeit von der Strahlenschädigungsdosis.

Es zeigt sich, dass beide Verläufe gut übereinstimmen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die strahlungsinduzierte Abnahme der PSL-Empfindlichkeit und die der UV-angeregten Fluoreszenz dieselbe Ursache haben, nämlich die Abnahme an fluoreszenzfähigem Eu^{2+} . Im Folgenden gilt es nun, die Gründe für den Verlust der aktiven Eu^{2+} -Ionen aufzuklären.

4.2 Verlust von aktivem Eu^{2+}

Ein Rückgang der Eu^{2+} -Fluoreszenz in $\text{CsBr}:\text{Eu}^{2+}$ und mit dieser ein Rückgang der Empfindlichkeit des Speicherleuchtstoffes kann prinzipiell auf unterschiedliche Weise zustande kommen. Zunächst wäre es denkbar, dass zusätzliche Kanäle für die strahlungslose Rekombination durch den Degradationsprozess erzeugt werden, welche die Effizienz des Leuchtstoffes beeinträchtigen. Darüber hinaus ist eine Oxidation des Aktivators durch die Bestrahlung möglich, so dass der Aktivator schließlich als Eu^{3+} in der Matrix vorliegt. Eine Agglomeration von Eu^{2+} , wie sie in der Literatur bereits diskutiert wird [Sav74], [Sch01c], [Hac03], könnte ebenfalls zu einem Verlust von Lumineszenzzentren führen. Diese Aspekte werden im Folgenden näher untersucht.

4.2.1 Kanäle der strahlungslosen Rekombination

Wenn durch den strahlungsinduzierten Degradationsprozess neue Kanäle für eine strahlungslose Rekombination geschaffen werden, würde hierdurch die Lebensdauer

des angeregten Eu^{2+} zunehmen. Es wurden deshalb Lebensdauermessungen (siehe Kapitel 3.2.4) an ungeschädigten und strahlengeschädigten NIP-Probenstücken durchgeführt. Da sich bei den Dosis-abhängigen PL- und PSL-Untersuchungen schon nach wenigen Gy eine starke Intensitätsverschlechterung zeigte, wurde hier eine Schädigungsdosis von 2,8 Gy verwendet. Damit war die Probe bereits stark geschädigt, jedoch deren PL-Intensität noch hoch genug, um ein gut messbares Signal zu erhalten. Um eventuelle Unterschiede in den Emissionsspektren zu detektieren, wurden die emittierten PL-Spektren mit Hilfe der OSMA spektral aufgelöst aufgezeichnet (Kapitel 3.2.4.1).

Die in Abb. 21 eingefügten PL-Emissionsspektren zeigen jeweils die erste und die letzte Aufnahme aus einer Lebensdauermessung in normierter Form. Da sich die Spektrenform nicht änderte, konnte aus der Messserie unter Verwendung der Intensitätsmaxima jedes einzelnen Spektrums die zeitliche Abnahme der PL-Intensität aufgezeichnet werden, die ebenfalls in Abb. 21 dargestellt ist. Die daraus ermittelte Lebensdauer des PL-Übergangs beträgt sowohl im unbestrahlten als auch im strahlengeschädigten Zustand der Probe $\tau_{\text{Fluo}} = 550 \text{ ns}$. Hieraus folgt sofort, dass keine zusätzlichen Kanäle für eine strahlungslose Rekombination des Eu^{2+} hinzugekommen sind, welche den Rückgang der P(S)L-Intensität erklären könnten.

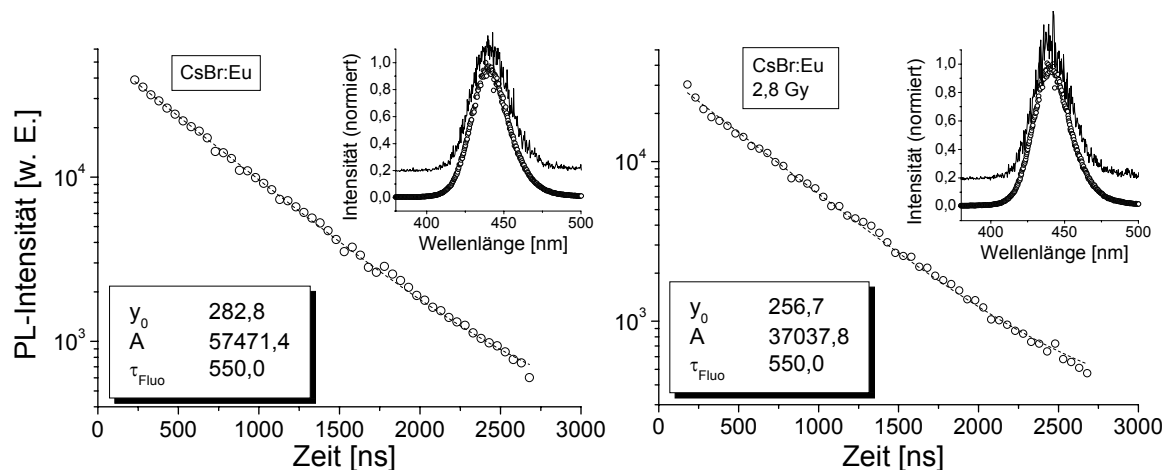


Abb. 21 Lebensdauer des angeregten Eu^{2+} -Übergangs eines ungeschädigten NIP-Stücks (links) und eines strahlengeschädigten NIP-Stücks. Die jeweilige zeitliche Abnahme der PL-Intensität wurde mit Gl. 9 gefittet.

Ein vergleichbarer Wert findet sich auch bei Hackenschmied [Hac02b, S. 159]. Bei seinen Messungen ergab sich noch eine zweite Zeitkonstante zu ca. 100 ns. Die

kurzlebige Komponente wurde in der vorliegenden Arbeit nicht gefunden, da die Messung gerätbedingt mit einer Verzögerung von 180 ns zwischen Anregungspuls und Start des Messfensters aufgenommen wurde. Hackenschmied vermutet, dass diese schnelle Komponente den $f \rightarrow d$ -Übergängen und die Komponente mit 550 ns den $f \rightarrow f$ -Übergängen aus dem gemischten ($4f^7 + 4f^65d$)-Niveau in den Grundzustand zuzuordnen sind.

Neben der PL-Lebensdauer wurde auch die PSL-Lebensdauer (siehe Kapitel 3.2.4.2) bestimmt. In Abb. 22 links sind die Lebensdaueremessungen für eine ungeschädigte Probe und für die gleiche Probe nach mehreren Schädigungsstadien dargestellt. In Abb. 22 rechts sind dann die aus diesen Messungen durch Anfitten erhaltenen Zeitkonstanten gegenüber der Strahlenschädigungsdosis aufgetragen. Es ergibt sich auch im Fall der PSL praktisch keine Änderung der Lebensdauer mit der Dosis. Dies bedeutet, dass die Verschlechterung des Leuchtstoffes bezüglich der PSL auch nicht durch eine Änderung des Auslesemechanismus hervorgerufen wird.

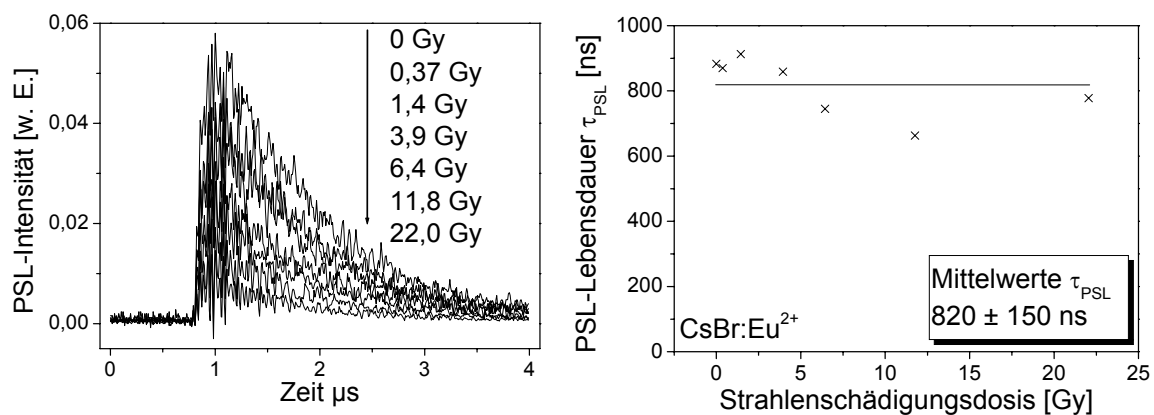


Abb. 22 Links: Lebensdauer einer unbestrahlten NIP und nach verschiedenen Bestrahlungsdosen. Rechts: Errechnete Zeitkonstante für die PSL in Abhängigkeit von der Strahlenschädigungsdosis.

Für die PSL ergibt sich eine Zeitkonstante von $\tau_{\text{PSL}} = 820$ ns (± 150 ns). Damit besteht ein Unterschied der Lebensdauer zwischen PL und PSL von $\Delta\tau \approx 820$ ns - 550 ns = 270 ns. Dieses bedeutet, dass entweder durch die Anlagerung des Loches an das in der PSL beteiligte Eu²⁺-Ion eine Veränderung der Lebensdauer der Eu²⁺-Emission stattfindet oder der Transportprozess von dem Elektronspeicherzentrum (F-Zentrum) zum Lochzentrum eine gewisse Zeit benötigt.

In BaFBr:Eu²⁺ und RbBr:Tl⁺ konnte nach Untersuchungen von von Seggern et al. [Seg88] kein Unterschied der Lebensdauer von PL und PSL festgestellt werden. In diesem Fall ist die Zeit, die zwischen der Anregung des Elektrons in der Falle und der Rekombination des Elektrons mit einem Loch am Aktivator vergeht, kurz verglichen mit der Gesamtlebensdauer des angeregten Zustandes und es findet ebenfalls keine Veränderung der Lebensdauer durch Anlagerung des F-Zentrums statt. Daher besteht in diesem Fall, wenn überhaupt, nur ein geringer Unterschied zwischen PL- und PSL-Lebensdauer. Dies entspricht nicht dem experimentellen Befund in CsBr:Eu²⁺.

Generell ist eine Änderung der Lebensdauer des optischen Übergangs von Eu²⁺ ein Hinweis auf ein verändertes Kristallfeld, z. B. durch einen Defekt in der unmittelbaren Umgebung des Eu²⁺. Daher muss davon ausgegangen werden, dass die PSL-Zentren und PL-Zentren nicht völlig identisch sind. Wie oben in den Lebensdauerermessungen gezeigt, wird mit beaufschlagter Ausleседosis eine veränderte Lebensdauer in der PSL beobachtet, was auf ein verändertes Kristallfeld hinweisen würde. Allerdings ist dadurch der Verlust an PSL- und PL-Aktivität nicht zu erklären, da sich innerhalb der jeweiligen Messserien – also mit steigender Schädigungsdosis – keine Änderung in der Lebensdauer speziell bei kleinen Dosen gezeigt hat. Die Veränderung der Lebensdauer scheint deshalb mit dem Ablauf des PSL-Prozesses gekoppelt zu sein (Anlagerung des Loches) und nicht mit der strahlungsinduzierten Degradation des Materials. Wäre die Degradation mit der Änderung der Lebensdauer verbunden, sollten in der PSL beide Zeitkonstanten gleichzeitig beobachten werden, was nicht der Fall ist. Es müssen also andere Ursachen für den strahlungsbedingten Verlust von aktivem Eu²⁺ verantwortlich sein, wie beispielsweise eine Änderung des Oxidationszustands des Europiums oder eine Agglomeration der Eu²⁺-Ionen, die dann zu einem Konzentrationslöschen (concentration quenching) führt.

4.2.2 Oxidation des Aktivators

Als erstes soll der Oxidationszustand und dessen strahlungsbedingte Veränderung untersucht werden. Dabei ist zu bedenken, dass zwei stabile Ionisationszustände des Elements Europium existieren: Eu²⁺ und Eu³⁺, von denen nur das Eu²⁺ zum PSL-Prozess beiträgt. Dazu wird zunächst geprüft, ob Eu²⁺ bei der Bestrahlung irreversibel zu Eu³⁺ oxidiert wird und somit für die PSL verloren geht. Hierbei werden

die unterschiedlichen PL-Emissionsspektren von divalentem und trivalentem Europium ausgenutzt. Bei einer Oxidation des Eu^{2+} durch Röntgenbestrahlung wäre also die Entstehung von Eu^{3+} zu erwarten, das durch eine schmale intensive Emissionsbande bei 615 nm identifiziert werden kann, die vom Übergang $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ herrührt. Meist ist diese dominante Emission von weiteren charakteristischen Eu^{3+} -Emissionsbanden begleitet, die sich durch die weiteren $^5\text{D} \rightarrow ^7\text{F}$ Übergängen ergeben.

In Abb. 23 ist diese charakteristische Eu^{3+} -Emission für unterschiedlich degradierte Zustände dargestellt. Sie wurde wegen Ihrer Langlebigkeit im Phosphoreszenz-Modus (PL-NL) aufgenommen (Kapitel 3.2.1.2). Neben der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Linie erkennt man zwei weitere Maxima bei 592 nm und 698 nm, welche ebenfalls dem Eu^{3+} zuzuschreiben sind. Die weiteren Banden bei 445 nm und 560 nm im Nachleuchtspektrum werden in den Kapiteln 4.2.3 und 4.2.4 besprochen.

Man erkennt, dass die NIP schon im unbestrahlten Zustand einen kleinen Anteil an Eu^{3+} beinhalten. Unter Abzug des spektralen Untergrundes konnte jedoch keine Änderung der Eu^{3+} -Emissionsbande mit steigender Schädigungsdosis festgestellt werden. Offensichtlich ist deshalb eine strahlungsinduzierte Oxidation nicht die Ursache für den Verlust von PSL-aktivem Eu^{2+} .

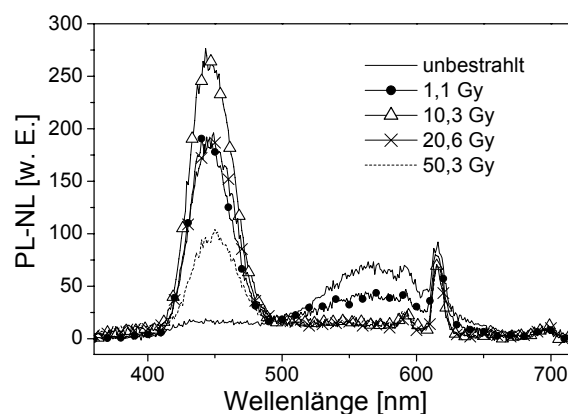


Abb. 23 Spektral aufgelöstes PL-Nachleuchten (PL-NL) einer unbestrahlten NIP und nach dessen Bestrahlung mit unterschiedlichen Strahlenschädigungsdosen (gemessen jeweils im gelöschten Zustand).

Also auch der Valenzwechsel durch Oxidation kann als möglicher Verlustmechanismus für die PSL ausgeschlossen werden. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, eine fortschreitende Agglomeration des Aktivators als Grund für den

Rückgang der P(S)L-Intensität mit der Strahlenschädigungsdosis anzunehmen. Die folgenden Untersuchungen dienen der Untermauerung dieser These.

4.2.3 Agglomeration und Trimer-Bildung

Wie in Abb. 23 gezeigt, finden sich weitere Emissionsbanden in den PL-Nachleuchtspektren, die im Gegensatz zur Eu^{3+} -Emission deutliche strahlungsinduzierte Intensitätsänderungen erfahren. Es handelt sich hierbei um die Emissionsbande von Eu^{2+} bei 445 nm und eine weitere Emissionsbande bei 560 nm.

Bereits Savel'ev et al. [Sav74] führen die Emissionsbande bei 560 nm auf kleine Agglomerate von jeweils drei ($\text{Eu}^{2+}\text{-V}_{\text{Cs}}$)-Dipolen, genannt Trimere, zurück. Diese Trimere bilden im CsBr-Gitter im Gegensatz zu isolierten Dipolen eine stabilere Konfiguration. Daher erscheint es wahrscheinlich, dass die im Phosphoreszenz-Modus gut erkennbaren Nachleuchtbanden bei 560 nm auf eine Agglomeration des Aktivators hinweisen. In Abb. 24 ist als zusätzliche Information zum Emissionsspektrum der Agglomerate bei 560 nm (Kurve rechts) das Anregungsspektrum (siehe Kapitel 3.2.1.3) für diese Emission (Kurve 1 links) sowie zum Vergleich das Anregungsspektrum der 445 nm-Emission von Eu^{2+} (Kurve 2) dargestellt. Außerdem ist das Eu^{2+} -Fluoreszenzanregungsspektrum (Kurve 3) einer NIP eingefügt, um einen direkten Vergleich mit dem Anregungsspektrum des 560 nm-NL zu erhalten.

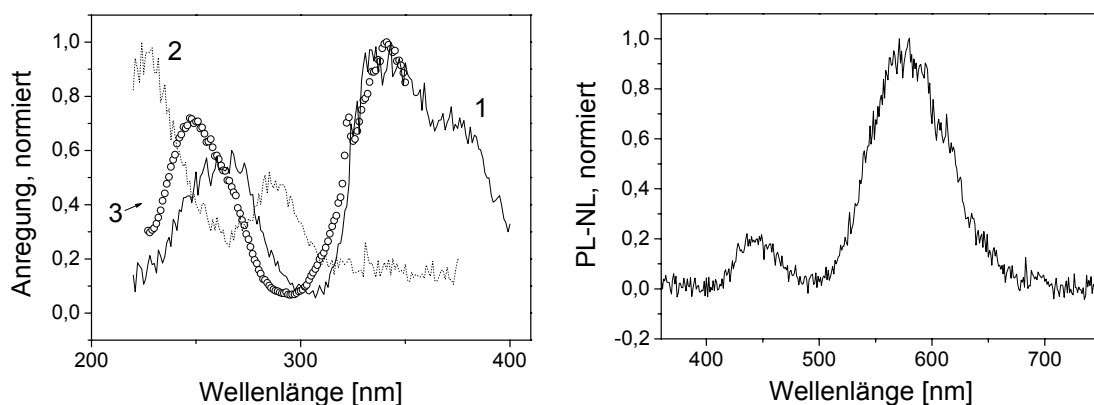


Abb. 24 NL-Emissionsspektrum (rechts) einer NIP mit Trimer-Emission bei 560 nm und das NL-Anregungsspektrum für diese Emissionsbande (Kurve 1 links). Das Emissionsspektrum (rechts) wurde mit einer Anregungswellenlänge von 340 nm aufgenommen. Zum Vergleich ist ein typisches Anregungsspektrum für das Nachleuchten des Eu^{2+} (Kurve 2 links) und für die Anregung der (hier nicht dargestellten) Eu^{2+} -Fluoreszenz (Kurve 3 links, Kreissymbole) eingefügt.

Die PL-Anregungsspektren des 560 nm-Nachleuchtens und der 440 nm-Fluoreszenz unterscheiden sich kaum (Kurve 1 und 3 links). Dieses zeigt an, dass der Ursprung der beiden Emissionen gleich ist und auf die Absorption am Eu^{2+} zurückzuführen. In beiden Fällen handelt es sich offensichtlich um das unter Kapitel 2.2.4 (Abb. 7 rechts) beschriebene Anregungsspektrum des Übergangs $4f^7 \rightarrow 4f^65d$. Die 445 nm-NL-Emission (kleine Bande in Abb. 24 rechts) zeigt ein völlig anderes Anregungsspektrum (Kurve 3 links). Aguirre de Cárcer et al. [Agu88] erklären eine ähnliche Beobachtung an Europium-dotiertem NaCl mit einer Ionisation des Eu^{2+} zu Eu^{3+} . Das vom Aktivator befreite Elektron migriert durch das Matrixgitter und wird an anderer Stelle gefangen (trapping). Das zurückbleibende Eu^{3+} dient als Lochspeicher. Durch thermisches Befreien (detrapping) und anschließende Rekombination des Elektrons mit dem Loch wird das Eu^{2+} angeregt, wobei es zu der verzögerten Emission kommt. Anscheinend müssen bei der Interpretation der verzögerten Eu^{2+} -Emission in CsBr:Eu^{2+} ebenfalls Trapping- und Detrapping-Prozesse berücksichtigt werden. Der Ursprung der Falle ist derzeit nicht geklärt, könnte aber durch einen Einfang eines Elektrons in ein F-Zentrum unter Bildung eines F'-Zentrums verstanden werden. In Kapitel 4.3.1 wird gezeigt, dass solche Zentren tatsächlich bei der Strahlenschädigung entstehen.

Um den Einfluss der oben beschriebenen Prozesse auf die strahlungsinduzierte Degradation zu verstehen, ist in Abb. 25 die Entwicklung des PL-NL in Abhängigkeit von der Schädigungsdosis für die unterschiedlichen Emissionsbanden dargestellt. Zum Vergleich ist in derselben Abbildung auch die bereits besprochene Degradation der Eu^{2+} Fluoreszenz (440 nm) gezeigt (vgl. Kapitel 4.1.3). Das im Bereich der Eu^{2+} -Emission bei 445 nm gefundene PL-NL steigt nach geringer Strahlendosis merklich an und fällt zu höheren Dosen hin wieder ab. Die Intensität der Emission bei 560 nm nimmt mit zunehmender Strahlenschädigungsdosis kontinuierlich ab. Die der Eu^{3+} -Emission zuzuschreibende Linie bei 615 nm bleibt auf konstantem Niveau (vergleiche Kapitel 4.2.2).

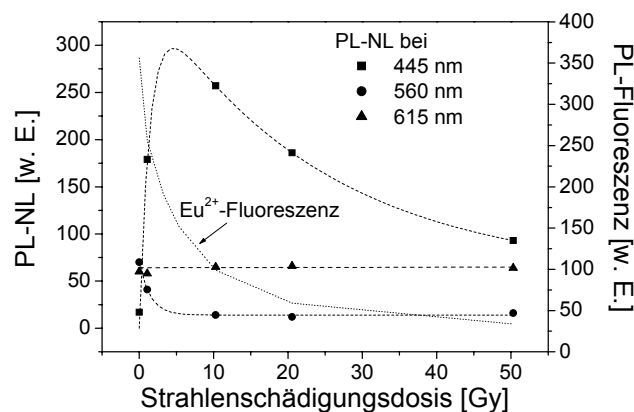


Abb. 25 PL-Fluoreszenz- und PL-NL-Intensitäten in Abhängigkeit von der Schädigungsdosis. Die durch die Symbole markierten Werte ergeben sich aus Abb. 23. Die eingezeichneten Linien sind als Hilfslinien gedacht. Der Intensitätsverlauf der Eu^{2+} -Fluoreszenz stammt aus Abb. 19.

Wie kommt es zu der Abnahme des 560 nm-Nachleuchtens? In einer unbestrahlten NIP existieren bereits nach der Präparation einige für diese Emissionsbande verantwortliche Trimere als relativ stabile Konfigurationen der $(\text{Eu}^{2+}\text{-V}_{\text{Cs}})$ -Dipole. Durch Bestrahlung der Probe kommt es anscheinend zu einer weiteren Agglomeration, wobei sowohl Trimere entstehen, aber auch die bereits vorhandenen Trimere zu größeren Agglomeraten anwachsen. Durch die hohe Aktivator-dichte im Bereich dieser größeren Agglomerate geht dann die Emission aufgrund von Konzentrationslöschern zurück. Ein derartiges Phänomen wurde auch von Muñoz et al. [Mun90] für Eu^{2+} -dotierte Kaliumhalogenide beobachtet. Dort wurde der Eu^{2+} - Eu^{2+} -Energietransfer auf eine Überlappung zwischen der niederenergetischen Absorptionsbande und der Emissionsbande des in Präzipitaten gebundenen Eu^{2+} zurückgeführt.

Für das Nachleuchten der Trimere bedeutet dieses den beobachteten Intensitätsrückgang der 560 nm-Bande. Für den P(S)L-Vorgang zeigt die fortschreitende Agglomeration mit der applizierten Dosis einen Verlust an aktiven Eu^{2+} -Zentren an. Dieses bedingt ebenfalls den beobachteten Rückgang der Eu^{2+} -Fluoreszenz.

Die Entwicklung des 445 nm-Nachleuchtens mit der applizierten Strahlendosis aus Abb. 25 soll im Folgenden interpretiert werden: Wie oben bereits erwähnt, wird bei der im Nachleuchtspektrum gefundenen Emission das Eu^{2+} (Übergang $4f^65d \rightarrow 4f^7$) wahrscheinlich über einen Umweg angeregt. Bei fortschreitender Strahlenschädigung

entstehen zusätzliche flache Fallen, in denen Elektronen leicht gefangen und thermisch wieder befreit werden. Durch die höhere Fallendichte steigt dann zunächst die Intensität des Nachleuchtens an. Bei stärkerer Schädigung überwiegt dann aber der fortschreitende Agglomerationsprozess, wodurch die Intensität des Eu^{2+} -NL wieder abnimmt.

Ein ähnlicher Dosis-abhängiger Verlauf wurde auch für das Nachleuchten der 445 nm-Emission des Eu^{2+} bei photostimulierter Lumineszenz (PSL-NL) mit der in Kapitel 3.2.2.1 beschriebenen Messmethode festgestellt (Abb. 26). Dies verwundert nicht, da es sich in beiden Fällen um eine Rekombinationslumineszenz handelt, der sehr ähnliche Prozesse vorangehen.

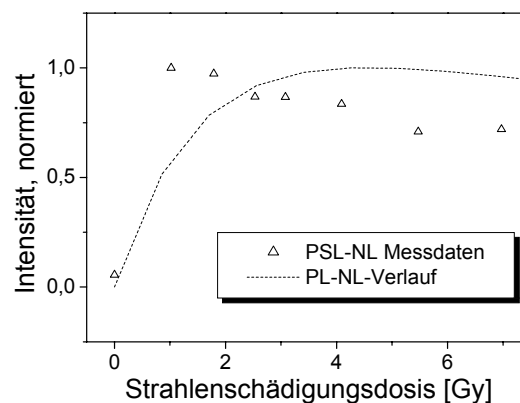


Abb. 26 PSL-NL bei 440 nm (dargestellt durch die Messpunkte Δ). Die gestrichelte Linie gibt den angenommenen Verlauf der PL aus Abb. 25 wieder.

Die obigen Untersuchungen des Nachleuchtverhaltens haben gezeigt, dass eine strahlungsinduzierte Agglomeration des Eu^{2+} als Ursache für die Degradation sehr wahrscheinlich ist. Durch den Verlust von isolierten Lumineszenzzentren in der CsBr-Matrix lässt sich hiermit die Abnahme der Eu^{2+} -Fluoreszenz und der PSL-Empfindlichkeit erklären. In der Literatur finden sich Hinweise, dass eine Agglomeration des Eu^{2+} in CsBr – durch in diesem Fall thermische Behandlung – so weit fortschreiten kann, dass sich schließlich eine Ausscheidungsphase bildet [Hac03]. Zur Überprüfung dieses Phänomens wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen (siehe Kapitel 3.1.3.2) an hoch Eu^{2+} -dotierten CsBr: Eu^{2+} -Pulvern durchgeführt. Während der Dauer dieser Arbeit stand eine endgültige Identifizierung der zusätzlich zu den CsBr-Reflexen im Röntgendiffraktogramm gefundenen Reflexe

noch aus. Mittlerweile ist die Ausscheidungsphase in unserer Arbeitsgruppe durch S. Hesse und H. von Seggern als CsEuBr_3 identifiziert.

Auch in der Arbeit von Aguirre de Cárcer et al. [Agu88] wird der Einfluss von Europium-haltigen Ausscheidungsphasen auf das Nachleuchten der Eu^{2+} -Emission in NaCl untersucht. Eine Abhängigkeit der Intensität des Nachleuchtens von der Menge der Europium-Ausscheidungen ist hier gefunden worden. Das deckt sich mit dem Dosis-abhängigen Nachleuchtverhalten aus den eigenen Nachleuchtmessungen an CsBr:Eu^{2+} . Dieses zeigt, dass generell die Agglomeration bzw. Ausscheidungsbildung eines zweiwertigen Aktivators im Degradationsprozess in Alkalihalogeniden eine wichtige Rolle spielt. Es wird im Falle des CsBr:Eu^{2+} davon ausgegangen, dass nicht die Agglomeration bzw. Ausscheidungsbildung selbst Ursache für das Nachleuchten ist, sondern vielmehr die mit der Agglomeration entstehenden Defekte, die zu einer Erhöhung von Trapping- und Detrapping-Prozessen führen.

Im Folgenden soll geklärt werden, ob die gefundenen Trimere, die die kleinsten Eu^{2+} -Agglomerate im CsBr:Eu^{2+} darstellen, am PSL-Prozess teilnehmen.

4.2.4 Beteiligung der Trimer-Konfiguration am PSL-Prozess

Bislang ist die Rolle der Trimer-Emission bei 560 nm im PSL-Prozess noch nicht aufgeklärt. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass diese Emission bei reinen CsBr:Eu^{2+} -NIPs für eine spektroskopische Untersuchung in der Regel zu schwach ausgeprägt ist, wie das hohe Untergrundrauschen in Abb. 24 zeigt. Bei einer speziell codotierten (mit 0,25 % LiF) Nadelbildplatte ist dagegen eine ausgeprägte 560 nm-Emission bei gleichzeitig sehr schwacher Eu^{2+} -Emission im NL-Spektrum gefunden worden. An dieser Stelle ist anzumerken, dass sich die mit LiF codotierten Proben in ihrem Degradationsverhalten und dem damit verbundenen Agglomerationsverhalten sehr von den weiter unten in Kapitel 4.5 ausführlich behandelten LiBr-codotierten Proben unterscheiden.

In Abb. 27 oben ist die Eu^{2+} -Fluoreszenz einer solchen Probe dargestellt. Sie zeigt nur die charakteristische 440 nm-Fluoreszenz-Emission des isolierten ($\text{Eu}^{2+}\text{-V}_{\text{Cs}}$)-Dipols. Abb. 27 unten zeigt dagegen die deutlich ausgeprägte Emissionsbande bei 560 nm derselben Probe im PL-Nachleuchtspektrum. An dieser Bande ist eine

spektroskopische Untersuchung ohne eine störende Überlagerung mit anderen Banden wie die 445 nm-Bande des Eu^{2+} -NL möglich.

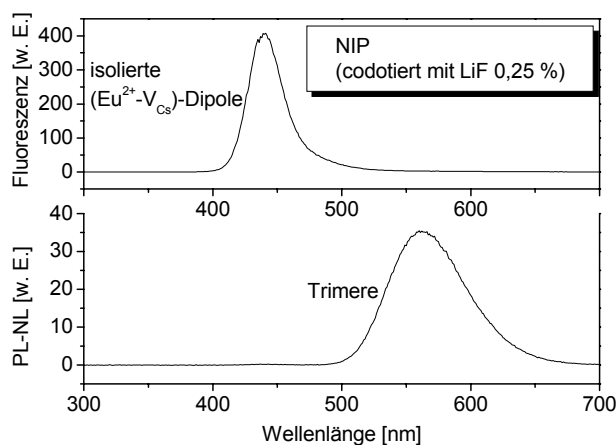


Abb. 27 Fluoreszenz- (oben) und NL-Spektrum (unten) einer LiF-codotierten NIP.

Als erstes wird das Anregungsspektrum der Trimer-Emission im Phosphoreszenz-Modus (Kapitel 3.2.1.3) untersucht. Ein Vergleich dieses Anregungsspektrums mit dem der 440 nm-Fluoreszenz lässt z.B. Rückschlüsse zum Energietransfer innerhalb der Trimere zu. In Abb. 28 sind die Anregungsspektren der beiden Emissionen in normierter Darstellung miteinander verglichen.

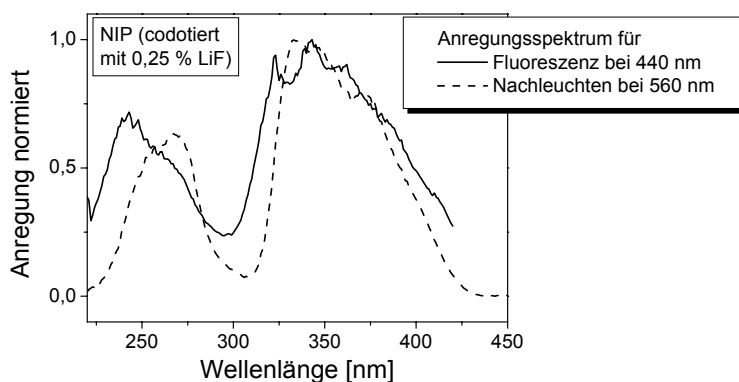


Abb. 28 Normierte Anregungsspektren für die Fluoreszenz bei 440 nm und für das Nachleuchten bei 560 nm.

Man findet für beide Fälle ein für Eu^{2+} charakteristisches Anregungsspektrum, bestehend aus zwei Hauptabsorptionsbanden und der ebenfalls typischen, in diesem Material jedoch nur schwach zu erkennenden Feinstruktur (staircase-structure, vergleiche Abb. 7 in Kapitel 2.2.4). Die geringfügigen Unterschiede in der spektralen

Lage des Anregungsspektrums können auf unterschiedlichen kristallinen Umgebungen des Eu^{2+} im isolierten $(\text{Eu}^{2+}-\text{V}_{\text{Cs}})$ -Dipol und innerhalb der Trimer-Konfiguration zurückgeführt werden. Ähnliche spektrale Verschiebungen wurden für gealterte $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$ -Proben von López et al. [Lop80] und von García et al. [Gar80] und für getemperte $\text{RbCl}:\text{Eu}^{2+}$ - und $\text{RbBr}:\text{Eu}^{2+}$ -Proben von Medrano et al. [Med84] durch einen Vergleich der UV-Absorptionsspektren berichtet und auch im Sinne eines veränderten Kristallfeldes interpretiert. Aus der großen Ähnlichkeit der Spektren ist daher festzustellen, dass in beiden Fällen das Eu^{2+} -Ion direkt angeregt wird und damit auch die verzögerte Emission im Nachleuchten auslöst. Es sind keine Trapping und Detrapping Prozesse zu berücksichtigen, denn wäre ein solches Trapping und Detrapping vorhanden, würde ein stark verändertes Anregungsspektrum zu erwarten sein.

Die Tatsache, dass trotz direkter Anregung des Eu^{2+} die Emission bei 560 nm so stark verzögert ist, bestätigt indirekt die von Savel'ev vorgeschlagene Anordnung von mehreren $(\text{Eu}^{2+}-\text{V}_{\text{Cs}})$ -Dipolen zu den bereits eingeführten Trimeren. Eine Deutung der langen Nachleuchtdauer wäre, dass durch Energietransfer innerhalb dieser Trimere die Anregungsenergie zunächst resonant von einem Aktivator auf den anderen übertragen wird, bis es schließlich mit einer zeitlichen Verzögerung zu einer strahlenden Rekombination kommt. Eine andere Deutung würde die Veränderung des ersten angeregten Zustandes des Trimers (Kristallfeld) für die veränderte Lebensdauer verantwortlich machen.

Abb. 29 zeigt einen Vergleich der Emissionsspektren der direkt angeregten Emission und der photostimulierten Emission sowohl im Fluoreszenzmodus (Kapitel 3.2.3.1) als auch im Phosphoreszenz-Modus (Kapitel 3.2.3.2). Zum Zerlegen in spektrale Anteile durch Gauss-Funktionen wurden die Emissionsspektren auf eine Energieskala umgerechnet.

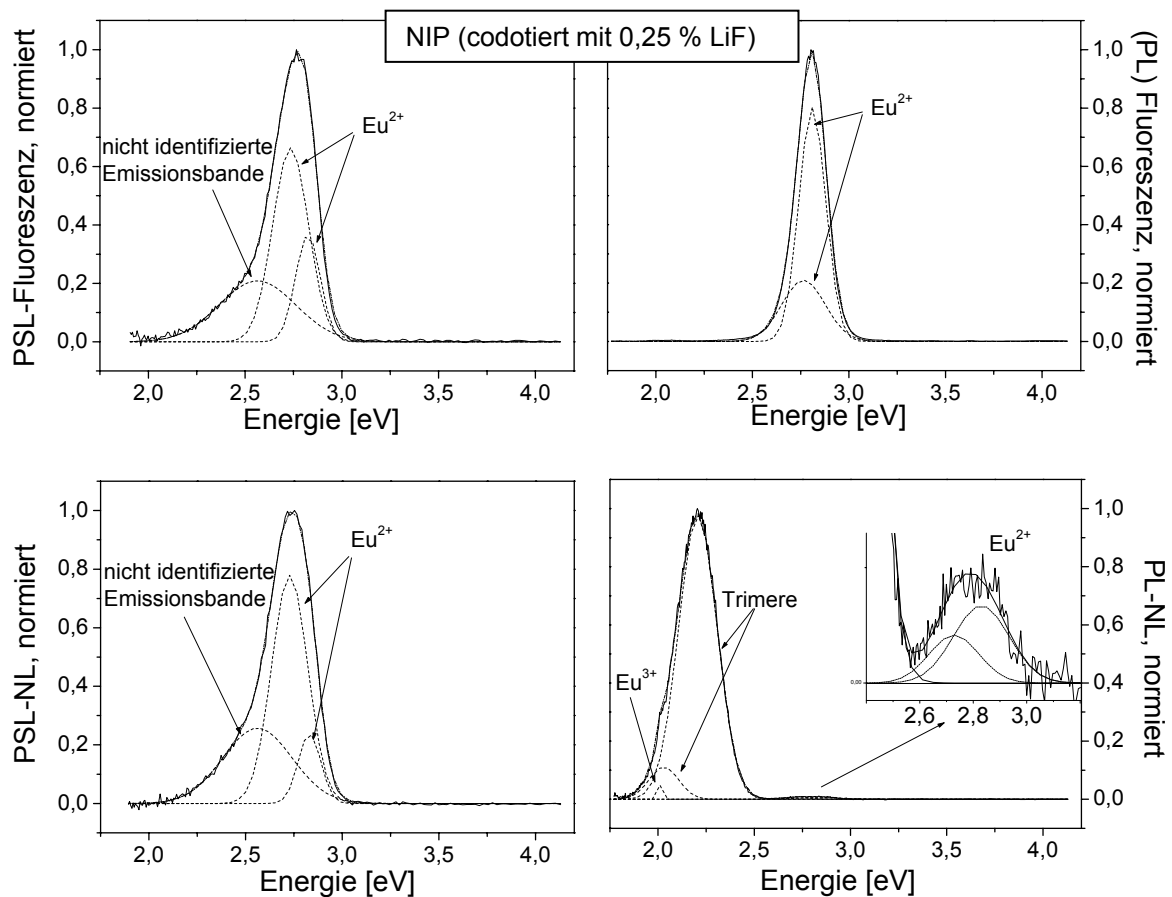


Abb. 29 Gegenüberstellung der PSL-Emissionsspektren (links) und der PL-Emissionsspektren (rechts) einer LiF-codotierten NIP. Gemessen wurde jeweils im Fluoreszenz-Modus (oben) und im Phosphoreszenz-Modus (unten).

Beim Vergleich von PSL- und PL-Spektrum im Phosphoreszenz-Modus wird deutlich, dass kleinere Aggregate wie Trimere (Emission bei 560 nm (2,2 eV)) nicht an der PSL-Emission beteiligt sind. Stattdessen ist eine zusätzliche spektrale Bande bei 477 nm (2,6 eV) auf der langwelligen Seite des Hauptmaximums zu erkennen, die nur bei der PSL erscheint. Eine hierfür zugrunde liegende Europium-Konfiguration erschließt sich aus einer Literaturanalyse nicht. Es ist möglich, dass diese zusätzliche Emissionsbande durch eine Emission aus einer Fremdphase entsteht, wie von Hackenschmied et al. [Hac03] für CsEuBr_3 - bzw. Cs_4EuBr_6 -Präzipitate diskutiert wurde. Allerdings wird für diese Phasen eine Verschiebung der Emission zu niedrigeren Wellenlängen (höherer Energie) angenommen. Es gibt allerdings auch Anzeichen, dass eine solche Bande mit Sauerstoff verknüpft sein könnte, wie im Falle von BaFBr:Eu^{2+} gezeigt wurde [Hes04].

Es zeigt sich also, dass die Trimer-Konfiguration keine Beteiligung am PSL-Prozess besitzt. Allerdings weisen die PL-NL-Messungen eine starke 560 nm-(2,2 eV-) Emissionsbande auf, was darauf hinweist, dass keine Lochzentren an den Trimeren getrappt werden. Die von Hackenschmied [Hac03] vorgeschlagene Stabilisierung von Löchern an den Grenzbereichen zwischen Eu^{2+} -reichen Phasen und CsBr-Matrix, die in Kapitel 2.2.4 erwähnt wurde, kann demnach hier nicht festgestellt werden. Indirekt wirken die Trimere aber auf die Stimulationseigenschaften, da gerade durch die Trimerbildung aktives Eu^{2+} für die PSL verloren geht. Diese Konfiguration des Aktivators möchte man daher vermeiden, vor allem im Hinblick darauf, dass die Trimere als erste Stufe der Agglomeration betrachtet werden können.

Die Agglomeration als Triebkraft des Degradationsprozesses erfordert eine hohe Eu^{2+} -Mobilität. Um in den Schädigungsprozess eingreifen zu können und eine Verbesserung der Stabilität der Bildplatten zu erreichen, ist es notwendig, zunächst die Ursachen der hohen Mobilität zu verstehen. Experimente, die der Aufklärung von Diffusionsmechanismen des Eu^{2+} in CsBr dienen, finden sich im folgenden Kapitel.

4.3 Defektinduzierte Eu^{2+} -Mobilität

Die bisherigen Ergebnisse deuten klar auf eine strahlungsinduzierte Agglomeration von Eu^{2+} als Ursache der Instabilität der PSL-Empfindlichkeit hin. Eine solche Tendenz zur Agglomeration bedingt eine sehr hohe Beweglichkeit der Eu^{2+} -Ionen im CsBr Gitter. Diese Migrationsfähigkeit ist damit als eigentliches Problem identifiziert. Da zu vermuten ist, dass die Eu^{2+} -Ionen ihre hohe Beweglichkeit durch Anlagerung an andere Defekte erhalten, werden daher im nächsten Kapitel strahlungsinduzierte Gitterdefekte gesucht, welche hierfür in Frage kommen. Als wahrscheinliche Kandidaten für solche Defekte sind in Alkalihalogeniden Farbzentren und Agglomerate derselben anzusehen.

4.3.1 Identifikation unterschiedlicher Defektzentren

Der Nachweis von Farbzentren geschieht im Allgemeinen durch spektroskopische Methoden. Im Folgenden sollen auf diese Weise diejenigen Zentren identifiziert werden, die mit dem Eu^{2+} -Aktivator wechselwirken und dadurch in dem Degradationsprozess eine Rolle spielen.

In dieser Arbeit wurden die Farb- bzw. Defektzentren anhand von Remissionspektren (siehe Kap. 3.2.5) untersucht. Die erhaltenen Spektren wurden jeweils auf das Spektrum der unbestrahlten Probe normiert, wodurch es möglich war, spektrale Veränderungen darzustellen, die sich durch die Bestrahlung ergeben. Anschließend wurden die Remissionspektren mit Hilfe der Kubelka-Munk-Gleichung (Gl. 6) in ein Absorptionsspektrum umgerechnet. Die so errechneten Spektren zeigen alle im untersuchten Spektralbereich durch die Bestrahlung hervorgerufenen Absorptionen wie die der F-Zentren, auch solche, die nicht PSL-aktiv sind.

Das Ergebnis der Untersuchungen einer undotierten CsBr-NIP und einer CsBr:Eu²⁺-NIP ist in Abb. 30 dargestellt.

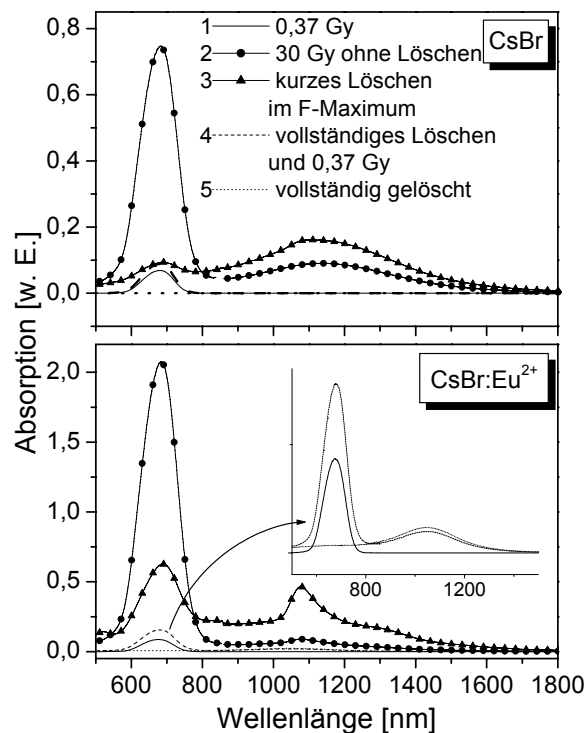


Abb. 30 Absorptionsspektrum einer undotierten CsBr-NIP (oben) und einer CsBr:Eu²⁺-NIP (unten). Die Reihenfolge in der Legende stimmt mit der Reihenfolge der Behandlungen der Proben überein. Im eingefügten Bild unten sind die Kurven 1, 4 und 5 vergrößert dargestellt.

Für dieses Experiment wurden die Proben mit einer Röntgendosis von 370 mGy bestrahlt und wie oben (Kap. 3.2.5) beschrieben vermessen (Kurve 1). Nach der Applikation einer zusätzlichen Bestrahlungsdosis von 30 Gy wurden die Proben wiederum vermessen (Kurve 2) und danach kurz das F-Zentrum stimuliert. Nach dem kurzen Bleichen des F-Zentrums wurde die Probe erneut spektroskopiert (Kurve 3).

Nach einer kompletten Löschung durch eine Glühlampe wurde die Probe mit einer Auslesedosis von 370 mGy bestrahlt und abschließend gemessen (Kurve 4). Kurve 5 zeigt das Absorptionsspektrum der vollständig gelöschten Probe.

Abb. 30 zeigt für beide Materialien (jeweils Kurve 1), dass bei der relativ geringen Dosis von 370 mGy sowohl im undotierten als auch im Eu^{2+} -dotierten CsBr nur F-Zentren mit einem Absorptionsmaximum bei 680 nm entstehen. Diese Zentren sind aus dem eigentlichen PSL-Prozess als Elektronenspeicherzentren (F-Zentren) bekannt. Nach der Messung wurden die Proben wellenlängenspezifisch bei 682 nm gelöscht und mit einer Dosis von 30 Gy bestrahlt. Die F-Zentrenabsorption steigt danach erwartungsgemäß stark an (Kurve 2 in beiden Materialien). Zusätzlich tritt im nahen Infrarot (NIR)-Bereich eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei etwa 1130 nm auf. Diese wird in Übereinstimmung mit anderen Alkalihalogeniden den F' -Zentren zugeschrieben [Fow68, S.119]. Dabei handelt es sich um eine Anionvakanz, die mit zwei Elektronen besetzt ist. In Eu^{2+} -dotiertem KI fanden Novosad et al. [Nov02] eine vergleichbare F' -Zentrenbande im Anregungsspektrum der PSL bei 85 K. Im Falle des Europium-dotierten CsBr ist die F' -Bande von einer schmalen Absorption bei 1080 nm überlagert, die in Übereinstimmung mit Avakian und Smakula [Ava60] als Absorption von M-Zentren, also einem Agglomerat von zwei F-Zentren (F_2 -Zentren), identifiziert wird. Die Rolle der M-Zentren wird weiter unten diskutiert. Nach dem kurzzeitigen Löschen bei 680 nm (Abb. 30, Kurve 3) steigt die Dichte der F' -Zentren im undotierten Material auf Kosten der F-Zentren an. Im Europium-dotierten CsBr kann das gleiche Phänomen beobachtet werden, wobei zusätzlich ein starker Anstieg der M-Zentren zu erkennen ist. Nach dem kompletten Löschen und erneuter Bestrahlung mit der geringeren Auslesedosis von 370 mGy (jeweils Kurve 4) zeigt sich im Falle der undotierten CsBr-NIP nur die F-Zentrenbande. Bei CsBr:Eu^{2+} bleibt die F' -Bande teilweise erhalten und verschwindet auch nach anschließendem kompletten Löschen (Kurve 5) nicht vollständig. Das weist auf irreversible Schädigungen im Europium-dotierten CsBr als Folge der Röntgenbestrahlung hin. Außerdem ist im undotierten sowie im Europium-dotierten CsBr die Konzentration der F-Zentren durch die Strahlenschädigung gestiegen (siehe Kurve 1 und Kurve 4). Dies ist mit einer erhöhten Anzahl von Anionleerstellen zu erklären, die bei der Strahlenschädigung entstehen und bei erneuter Bestrahlung als Elektronenfallen fungieren könnten.

M-Zentren wurden in den hier durchgeführten Experimenten nur in Europium-dotiertem CsBr bei Raumtemperatur und als Folge der Bestrahlung detektiert (siehe Absorptionsbande bei 1080 nm in Abb. 30). Allerdings ist in der Literatur berichtet, dass in Europium-freiem CsBr dieser Zentrentyp ebenfalls bei tiefer Temperatur gefunden wurde [Ava60]. Da jedoch die M-Zentren nur in Anwesenheit von Eu^{2+} bei RT stabil sind, ist anzunehmen, dass es sich bei der 1080 nm-Bande um ein M-Zentrum handelt, das zur Stabilisation einen Komplex mit einem Eu^{2+} eingeht. Im Weiteren wird dieser Defekt daher als M_{Eu} Zentrum bezeichnet. Diese Annahme wird durch die Tatsache untermauert, dass der Literaturwert für das Absorptionsmaximum des freien M-Zentrums (1050 nm) gegenüber der im vorliegenden Fall gefundenen Wellenlänge von 1080 nm verschoben ist. Eine ähnliche Verschiebung nach 1070 nm wurde in K^+ dotiertem CsBr [Rab61] gefunden und auf gleiche Weise interpretiert.

Eine Abschätzung der räumlichen Ausdehnung des M-Zentrums mit Hilfe der Mollwo-Ivey-Beziehung (Gl. 3 aus 2.3.4) ergibt eine größere Ausdehnung für das M_{Eu} -Zentrum mit dem Absorptionsmaximum bei 1080 nm ($d = 3,74 \text{ \AA}$) im Vergleich zu demjenigen bei 1050 nm ($d = 3,69 \text{ \AA}$) und demjenigen bei 1070 nm ($d = 3,72 \text{ \AA}$). Das bedeutet, dass das M-Zentrum durch die Anlagerung an das Eu^{2+} größer ist als im Falle des K^+ und des intrinsischen Materials, bei dem Cs^+ als Nachbar für das M-Zentrum angesehen werden kann. Da das Eu^{2+} -Ion verglichen mit dem Matrixkation Cs^+ relativ klein ist und ebenfalls kleiner als K^+ , ist diese Verschiebung verständlich. Ein Modell für das durch Eu^{2+} gestörte M_{Eu} -Zentrum ist in Abb. 31 dargestellt.

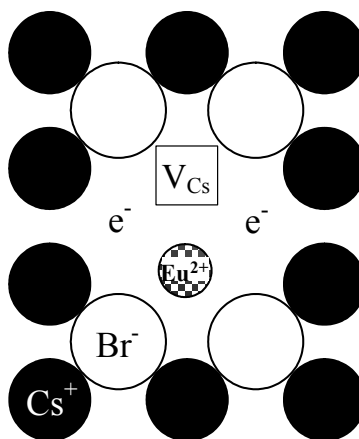


Abb. 31 Modell des M_{Eu} -Zentrums (dargestellt in der (110)-Ebene).

Dieses Modell wird gestützt durch eine Veröffentlichung von Savel'ev et al. [Sav74]. Die Autoren berichten über eine schnelle Agglomeration von Eu^{2+} in CsBr:Eu^{2+} bei Raumtemperatur mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 0,4 \pm 0,1$ eV.

Die in Abb. 31 gezeigte Konfiguration erlaubt dem Eu^{2+} -Ion sehr leicht, seinen Platz zu wechseln und unterstützt das Bild einer strahlungsinduzierten Migration des Eu^{2+} zu großen Agglomeraten. Die Bestrahlung führt damit zu einer Bildung von M_{Eu} -Zentren und als Folge zu einer Agglomeration zu Eu^{2+} -Trimeren bis hin zur Bildung von Präzipitaten und stellt eine Erklärung für die strahlungsinduzierte Deaktivierung des Eu^{2+} dar.

Das in diesem Kapitel besprochene Experiment hat außerdem gezeigt, dass sich bei der Bestrahlung von CsBr:Eu^{2+} neben den diskutierten M_{Eu} -Zentren auch F' -Zentren bilden und Konversionsprozesse eine Rolle spielen. Die Hintergründe dieser Zentrenumwandlungen werden im folgenden Kapitel untersucht.

4.3.2 Rolle der F' -Zentren im Schädigungsprozess

Nach der Schädigung durch die Röntgenbestrahlung konnten im obigen Experiment (Abb. 30, Kapitel 4.3.1) bei der Europium-dotierten Probe nach vollständigem Löschen trotzdem noch F' -Zentren detektiert werden. Durch optische Stimulation können diese nach der Schädigung nicht mehr ausgeheilt werden. Offensichtlich ist die Bildung der F' -Zentren also auf eine irreversible Schädigung zurückzuführen. Der Einfluss dieser Zentren kann jedoch aufgrund ihres kompakten Aufbaus nicht einfach in Analogie zu den M_{Eu} -Zentren mit einer erhöhten Eu^{2+} -Mobilität durch Anlagerung des Aktivators an die Zentren erklärt werden. Daher soll die Rolle der F' -Zentren im Folgenden näher untersucht werden.

M -Zentren und F' -Zentren haben den gleichen strukturellen Ursprung [Fow68, S. 188]. Durch Löschen eines F -Zentren-dotierten Kristalls in der F -Bande entstehen $F'/$ Anionvakanz-Paare. Durch eine thermisch aktivierte Migration der Anionvakanz zum F' -Zentrum würde durch Vereinigung der beiden Zentren ein M -Zentrum entstehen.

Um den Konversionsprozess auch für kleine Auslesedosen zu verifizieren, wurde der Aufbau zur Messung des zeitlichen Ausleseverhaltens der PSL (Kapitel 3.2.2.4) verwendet. Zum Auslesen der verschiedenen Zentren wurden Diodencluster mit je drei Dioden der gleichen Emissionswellenlänge verwendet. Für das F -Zentrum diente ein Cluster mit einem Emissionsmaximum bei 680 nm. Für das Auslesen des F' -Zentrums wurde ein Cluster mit dem Emissionsmaximum bei 1300 nm gewählt, also

etwas jenseits des M_{Eu} -Zentrums und für das M_{Eu} -Zentrum wurden Dioden mit einer Emission bei 1070 nm verwendet. Nun wurde die Probe zunächst abwechselnd im F- und im F'-Zentrum gebleicht, angefangen mit dem F-Zentrum, wobei das PSL-Signal gegenüber der Zeit aufgetragen wurde. Das Ergebnis ist in Abb. 32 dargestellt.

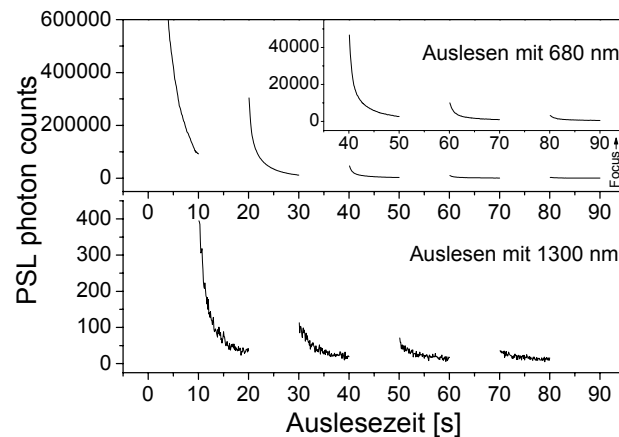


Abb. 32 Versuche zum Konversionsprozess zwischen F'- und F-Zentrum: Zeitliches Ausleseverhalten bei wechselnden Wellenlängen des Ausselechts. Oben ist jeweils der PSL-Intensitätsrückgang durch Löschen mit 680 nm-Licht, unten mit 1300 nm-Licht dargestellt. Im Bild rechts oben sind zusätzlich die letzten drei Auslesepunkte mit 680 nm-Licht vergrößert dargestellt.

Am Anfang der Messreihe war das Signal stark übersteuert und wurde deshalb hier nur mit seiner auslaufenden Flanke dargestellt. In Abb. 32 sind die reinen Auslesevorgänge gezeigt. Dabei wurde abwechselnd bei 680 nm (obere Messkurven) und 1300 nm (untere Messkurven) angeregt. Die kurzen Pausen, die für den Wechsel der Dioden-Cluster notwendig waren, sind nicht dargestellt. Man erkennt, dass die PSL-Intensität beider Zentren nach dem wellenlängenspezifischen Bleichen in dem jeweils anderen Zentrentyp wieder ansteigt. Dies zeigt sich beim Vergleich von den Endpunkten der PSL-Signale bei einer Stimulationswellenlänge und den Anfangspunkten der nächsten Messung für die gleiche Stimulationswellenlänge. Dabei wird ersichtlich, dass ein nicht unbedeutender Teil der F-Zentren zu einem Konversionsprozess zu F'-Zentren und umgekehrt beigetragen.

Die gleiche Versuchsserie wurde auch für den Konversionsprozess zwischen M_{Eu} - und F-Zentren durchgeführt (Abb. 33). Auch hier kann gezeigt werden, dass ein

Austausch von Elektronen zwischen diesen beiden Zentrenarten während des Ausleseprozesses stattfindet.

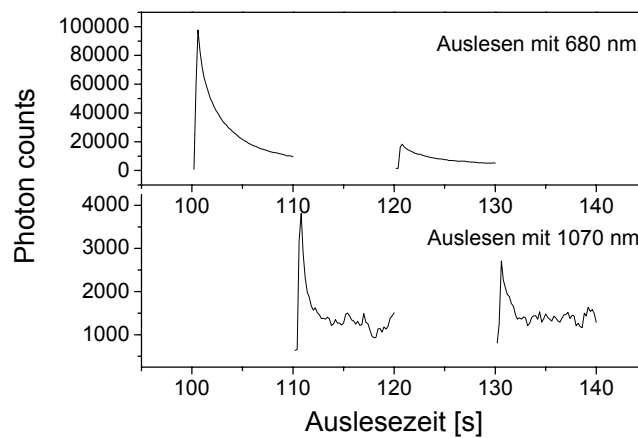


Abb. 33 Versuch zum Konversionsprozess zwischen M_{Eu^-} - und F -Zentrum: Zeitliches Ausleseverhalten bei wechselnder Wellenlänge des Ausselechts. Oben ist jeweils der PSL-Intensitätsrückgang durch Löschen mit 680 nm-Licht, unten mit 1070 nm-Licht dargestellt.

Diese Experimente zeigen, dass sowohl M_{Eu^-} als auch F' -Zentren über Konversionsprozesse mit den F -Zentren wechselwirken und somit zum eigentlichen PSL-Prozess beitragen.

Es sei hier angemerkt, dass die Konversionsprozesse für die praktische Anwendung vor allem die Erzeugung so genannter Geisterbilder bedeutet. Selbst nach vollständigem Löschen der F -Zentren der Europium-dotierten NIPs nach einer Röntgenaufnahme verbleiben Elektronen in F' -Zentren, die bei der Lagerung des Speicherleuchtstoffes durch thermische Aktivierung z. T. wieder Elektronen freigeben. Diese werden dann in Anionenleerstellen eingefangen. Dadurch kommt es bei Wiederverwendung der Bildplatte zur Detektion von störenden Geisterbildern.

In den bisherigen Experimenten konnte gezeigt werden, dass eine strahlungsinduzierte Agglomeration oder Präzipitation von Aktivatorionen als sehr wahrscheinliche Ursache für die Degradation des Speicherleuchtstoffes $CsBr:Eu^{2+}$ angesehen werden muss. Die hohe Mobilität des Eu^{2+} , welche zu der Agglomeration führt, ist durch die Anlagerung der M -Zentren an die $(Eu^{2+}-V_{Cs})$ -Dipole zu verstehen. Konversionsprozesse von M_{Eu^-} und F' -Zentren in F -Zentren und umgekehrt sorgen dafür, dass auch diese Zentren höherer Ordnung im PSL-Prozess eine Rolle spielen. Sie könnten außerdem die flachen Fallen sein, die in den in Kapitel 4.2.3

untersuchten Nachleuchtprozessen (PL-NL und PSL-NL) vermutlich eine Rolle spielen. Zur Optimierung der Strahlenstabilität muss daher an dieser Stelle angesetzt werden. Durch die Beigabe weiterer Substitutionsionen, die dem Eu^{2+} bzw. den M_{Eu} - und F' -Zentren als Agglomerationspartner im CsBr-Gitter zur Verfügung stehen, soll dieses Ziel erreicht werden. Experimente hierzu sind im folgenden Kapitel beschrieben.

4.4 Codotierung als Methode zur Stabilisierung

Kommerzielle Speicherleuchtstoffe sind in der Regel mit Substitutionsionen hoch codotiert. Die Codotierung dient im Allgemeinen der Optimierung der Empfindlichkeit [Rua97], [Bat98], des Anregungsspektrums der PSL [Sch03b], [Die96], der Röntgenabsorption [Nak02], des Ausleseverhaltens oder der chemischen Eigenschaften wie z.B. Hygroskopizität. Die Schaffung zusätzlicher Haftstellen für Elektronen und Löcher durch Codotierung spielt bei $\text{CaS:Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ eine große Rolle [Zhi01]. Eine Stabilisierung gegen strahlungsinduzierte Degradation ist für den Szintillator CsI:TI^+ durch die Codotierung mit CO_3^{2-} berichtet [Vin99].

Dieses Kapitel befasst sich mit der Frage, ob durch die gezielte Beigabe von Substitutionsionen zu dem Speicherleuchtstoff CsBr:Eu^{2+} die Beweglichkeit des Europiums eingeschränkt und damit die Agglomeration unterdrückt werden kann. Die hierfür in Frage kommenden Anionen und Kationen werden systematisch auf ihre Eignung als Codotierung unter dem Aspekt der Stabilitätsverbesserung des Speicherleuchtstoffes untersucht.

4.4.1 Substitution im Anionenuntergitter

4.4.1.1 Substitution mit Halogeniden

Substitutioneller Einbau von nicht zum Gitter gehörenden Halogenidionen wird in BaFBr:Eu^{2+} basierten Bildplatten zur Optimierung der Stimulationsbande des F-Zentrums verwendet. Beispiele dafür sind Cl^- [Tak84] und I^- [Tak85]. Man muss davon ausgehen, dass in das Gitter integrierte Halogenide die Matrix verspannen, wodurch eine Mobilität von Defekten reduziert werden kann. Dies ist die Motivation für eine Halogenid-Substitution in CsBr:Eu^{2+} .

Dazu wurden das größte Anion (I^-) und das kleinste Anion (F^-) der Halogenreihe als Cäsiumhalogenid in die Pulversynthese eingebracht. Die aus diesen Materialien hergestellten Pulverpresslinge wurden bzgl. ihrer Stimulationsempfindlichkeit charakterisiert. Die Proben mit F^- -Codotierung zeigten weder PSL noch Eu^{2+} -Fluoreszenz, lediglich Eu^{3+} -Phosphoreszenz konnte beobachtet werden. Es wird geschlussfolgert, dass das sehr kleine und stark elektronegative Element oxidierend auf Eu^{2+} wirkt. Shiran et al. [Shi93] erwähnen eine erhöhte Strahlenstabilität in Mischungen aus CsI und CsBr gegenüber Gammastrahlung. Daher wurde in dieser Arbeit CsBr: Eu^{2+} mit 6 % CsI substituiert. Auch in diesem Fall erwies sich leider die Stimulationsempfindlichkeit als sehr schwach. Aufgrund der kaum bzw. nicht vorhandenen PSL wurde der Möglichkeit der Halogenid-Substitution nicht weiter nachgegangen.

4.4.1.2 Substitution mit Carbonat

Das US-Patent (Patent-Nr. 5876630) [Vin99] beschreibt für den Szintillator CsI: Tl^+ eine Strahlenstabilisierung durch Codotierung mit $CsCO_3^{2-}$. Die Eignung dieser Codotierung wird daher im Folgenden für den Speicherleuchtstoff CsBr: Eu^{2+} geprüft. Die PSL-Intensitäten von Pulverpresslingen waren wiederum sehr niedrig. Dies mag daran liegen, dass das zweiwertige CO_3^{2-} im monovalenten Gitter mehrwertige Kationen als Kompensationspartner an sich binden kann und somit wohl auch den divalenten Aktivator Eu^{2+} . Außerdem werden zusätzliche Sauerstoff-Zentren gebildet. Abb. 34 zeigt das Nachleuchtspektrum eines Carbonat-dotierten Pulverpresslings mit einer auffälligen Emission bei 500 nm, die in Analogie zu anderen Halogeniden [Rad95] auf Sauerstoff zurückzuführen ist. Dies lässt vermuten, dass ein Teil des Carbonats während der Synthese in Sauerstoff und Kohlendioxid umgesetzt wird, wobei der Sauerstoff mit dem Eu^{2+} reagiert und es zu Eu^{3+} oxidiert. In Abb. 34 ist das charakteristische Linienspektrum des durch den Sauerstoff zu Eu^{3+} oxidierten Aktivators zu erkennen, so dass dieser Teil des Europiums nicht zur PSL beitragen kann. Zusammenfassend ist zu sagen, dass eine Codotierung mit Carbonat insgesamt also wenig hilfreich zur Stabilisierung von CsBr: Eu^{2+} angesehen werden kann.

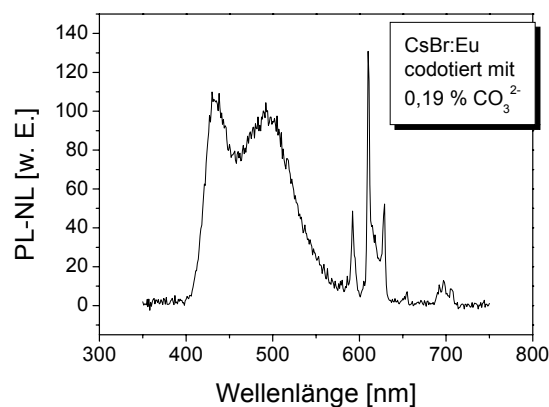


Abb. 34 CsBr:Eu^{2+} codotiert mit 0,19 % Carbonat. Zwischen Eu^{2+} -NL-Bande (445 nm) und den Eu^{3+} -emissionsbanden (Hauptmaximum: 615 nm) liegt bei 500 nm eine Emissionsbande die dem Sauerstoff zugeordnet wird.

4.4.2 Substitution im Kationenuntergitter

4.4.2.1 Substitution mit Seltenen Erden

Bei den auf BaFBr:Eu^{2+} basierten Speicherleuchtstoffen berichten Ruan et al. von einem positiven Effekt einer Codotierung mit Seltenen Erden (SE) auf die Stimulationsempfindlichkeit [Rua97]. Auch ein substitutioneller Einbau von SE in CsBr:Eu^{2+} könnte eine Verspannung der Matrix begünstigen und sich positiv auf die Reduzierung der Beweglichkeit des Aktivators und die damit verbundenen Degradationsprozesse auswirken und wird daher im Folgenden untersucht.

Ytterbium, das wie Europium auch als zweiwertiges Ion vorkommen kann, sowie die ausschließlich dreiwertigen Ionen Ho^{3+} und Dy^{3+} wurden dem CsBr:Eu^{2+} als Codotierung beigegeben. Pulverpresslinge der codotierten Materialien wurden spektroskopisch untersucht. Hierbei wiesen die Dy^{3+} -codotierten Proben von allen SE-codotierten Proben die höchste PSL-Empfindlichkeit auf. Die Strahlenstabilität fiel bei diesen Proben über eine Dosis von etwa 18 Gy nur minimal ab. Da jedoch die Anfangsempfindlichkeit der PSL wesentlich schlechter war als die der nicht-codotierten Proben, wurde auf weitere Untersuchungen zum Einfluss der Dy^{3+} -Dotierung verzichtet.

4.4.2.2 Substitution mit Alkali- und Erdalkalimetallionen

Die Substitution mit kleinen Ionen im Kationenuntergitter wird bei Speicherleuchtstoffen ebenfalls gelegentlich eingesetzt, um entweder die Stimulationsempfindlichkeit oder die Lage der F-Zentrenabsorptionsbanden zu optimieren, z. B. mit Sr^{2+} [Bat98], [Die96] und Ca^{2+} [Sch03b] in BaFBr:Eu^{2+} oder mit K^+ in CsBr [Zor03]. Von der Erfahrung dieser Arbeiten ausgehend sollen Alkali- und Erdalkalimetallionen auf ihre Eignung zur Stabilisierung untersucht werden.

Lithium bietet sich als Substituent an, da es das kleinste einwertige Kation aus der Reihe der Alkalimetalle ist. LiBr wurde dabei als Dotiersalz verwendet. Die Entwicklung der Stimulationsempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Strahlenschädigungsdosis ist für eine Li^+ -codotierte und eine nicht-codotierte Probe in Abb. 35 gezeigt.

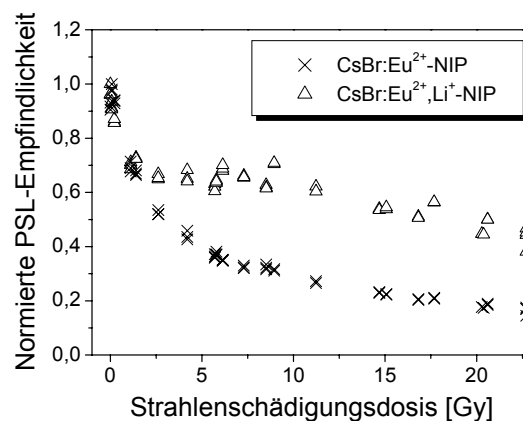


Abb. 35 Vergleich der PSL-Empfindlichkeit in Abhängigkeit von der Strahlenschädigungsdosis einer nicht-codotierten und einer Li^+ -codotierten Probe im kritischen Anfangsbereich der Bestrahlung.

Bis zu einer Dosis von ca. 1,5 Gy ist der Verlauf für beide Proben praktisch identisch, doch bezüglich höherer Dosen wird das Li^+ -codotierte Material deutlich geringer geschädigt. So fällt die PSL-Empfindlichkeit im Falle der Codotierung nach 20 Gy auf etwa 45 % des Anfangswertes ab. Im Gegensatz dazu fällt die Empfindlichkeit bei einer nicht-codotierten Probe nach ca. 20 Gy auf etwa 20 % des Ausgangssignals ab. In diesem Kontext wurde auch Na^+ als nächst größeres Ion aus der Alkalireihe getestet. Das Na^+ -haltige Material zeigt ebenfalls gute PSL-Empfindlichkeit, jedoch weist das mit dem kleineren Li^+ dotierte CsBr:Eu^{2+} die wesentlich bessere Strahlenstabilität auf.

Zweiwertiges Magnesium, das eine Schrägbeziehung zu Lithium hat, d. h. in einigen Eigenschaften dem Lithium aus der Alkali-Reihe ähnlicher ist als Elementen aus der eigenen Reihe, sowie Ca^{2+} wurden aus der Erdalkalireihe getestet. Diese 2-wertigen Ionen schnitten in ihrer PSL-Empfindlichkeit schlecht ab, was sich vermutlich – ebenso wie beim Einbau des Eu^{2+} in das CsBr-Gitter – mit der Bildung eines Kompensationsdipols und anschließender Agglomeration erklären lässt.

Eine Codotierung mit dem kleinen, einwertigen Li^+ birgt offensichtlich das größte Potential zur Stabilisierung des CsBr:Eu^{2+} gegen eine strahlungsinduzierte Degradation bei gleichzeitig hoher Stimulationsempfindlichkeit. Daher befasst sich das nächste Kapitel mit einer gründlichen Analyse von Li^+ -codotierten CsBr:Eu^{2+} Nadelbildplatten.

4.5 Li^+ als Stabilisator gegen Strahlenschädigung

Unter dem technologischen Aspekt der Herstellung von Nadelbildplatten hat die Verwendung von LiBr als Codotand den Vorteil, einen dem CsBr vergleichbaren Dampfdruck zu besitzen [Wea85, S. D200]. Dies macht die Herstellung codotierter NIPs möglich, bei dem das gewünschte Gemisch vorher angesetzt und in der Verdampfungskammer aus einem Verdampferschiffchen verdampft werden kann. Dadurch ist eine relativ homogene Verteilung des Li^+ in der CsBr-Schicht gewährleistet. In diesem Kapitel werden derart hergestellte $\text{CsBr:Eu}^{2+},\text{Li}^+$ Nadelbildplatten – im Folgenden als Li-NIPs bezeichnet – untersucht.

4.5.1 Charakterisierung der Degradation

4.5.1.1 Verhalten des optischen Wirkungsquerschnittes

Um den Einfluss der Codotierung auf die Speicherleuchtstoffeigenschaften abzuschätzen, ist eine Charakterisierung des optischen Wirkungsquerschnittes, wie schon für den nicht-codotierten Fall in Kapitel 4.1.2 durchgeführt, aufschlussreich. In Abb. 36 ist die Abhängigkeit der beiden Komponenten des optischen Wirkungsquerschnittes von der applizierten Röntgendosis dargestellt. Die Hauptkomponente hat im Mittel einen Wert von $27 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Das ist nur etwa 66 % des Wirkungsquerschnittes der Lithium-freien Probe, aber noch rund viermal so groß wie

der von Jod-haltigem BaFBr:Eu²⁺, welches in den kommerziellen Speicherleuchtstoff-folien verwendet wird (siehe Tab. 5).

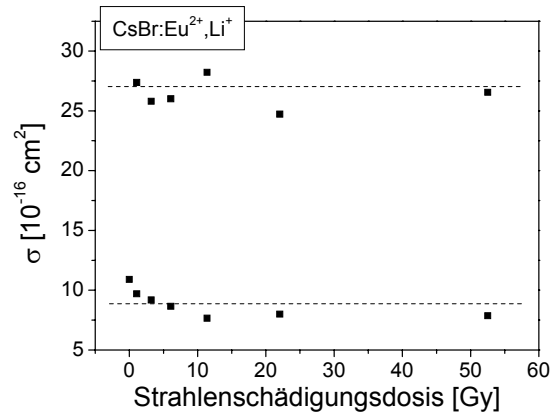


Abb. 36 Wirkungsquerschnitt σ einer Li-NIP in Abhängigkeit von der Strahlenschädigungsdosis.

In Tab. 6 sind die Werte für die optische Auslesezeitkonstante τ_{auslesen} und die sich daraus mit Gl. 7 ergebenden Wirkungsquerschnitte σ zusammengefasst.

Speicherleuchtstoff	τ_{auslesen} [ms]	σ [10 ⁻¹⁶ cm ²]
Li-NIP		
Langsame Komponente	33	8
Schnelle Komponente	10	27
NIP		
Langsame Komponente	29	9
Schnelle Komponente	6	41

Tab. 6 Optische Auslesezeitkonstanten einer Li-NIP für die langsame und die schnelle Komponente mit den daraus ermittelten Wirkungsquerschnitten. Zum Vergleich sind die in Kapitel 4.1.2 ermittelten Werte für die nicht-codotierte NIP ebenfalls in der Tabelle aufgeführt.

4.5.1.2 Verlust von aktivem Eu²⁺

In Analogie zu den Experimenten an nicht-codotierten NIPs (Kapitel 4.1.3) wurde an Li-NIPs die Korrelation zwischen dem strahlungsinduzierten Rückgang der Stimulationsempfindlichkeit (bereits gezeigt in Abb. 35) und dem Verlust aktiver Eu²⁺-Zentren überprüft. Abb. 37 zeigt den Verlauf sowohl der PSL als auch der PL in Abhängigkeit von der Strahlenschädigungsdosis. Das übereinstimmende Verhalten

deutet wie im einfach dotierten Falle auf eine Agglomeration des Eu^{2+} als Ursache der Degradation hin.

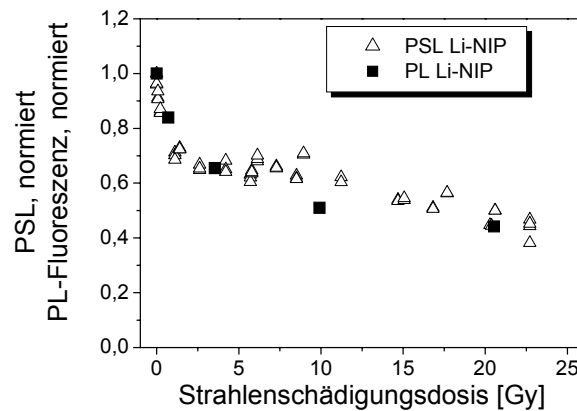


Abb. 37 Vergleich von PSL und Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Strahlenschädigungsdosis.

4.5.1.3 Nachleuchten der photostimulierten Lumineszenz

Eine Untersuchung des Nachleuchtens der PSL zeigt, dass auch hier eine deutliche Verbesserung der Strahlenstabilität durch die Zugabe von Li^+ erzielt wird. In Abb. 38 sind die PSL-NL einer Li-NIP und einer nicht-codotierten NIP dargestellt.

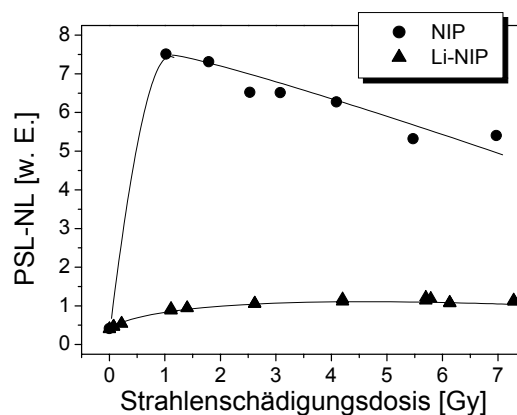


Abb. 38 Dosis-abhängiges PSL-Nachleuchten einer Li-NIP im Vergleich zu einer NIP (aus Abb. 26). Die eingezeichneten Linien dienen der Anschaulichkeit.

4.5.1.4 Nachleuchtspektren bei direkter Anregung des Aktivators

Auch die PL-NL Spektren in Abb. 39 zeigen für alle Schädigungsgrade im Gegensatz zu der nicht-codotierten Probe (Abb. 23) eine sehr schwache Intensität im gesamten erfassten Spektralbereich und ändern sich nur gering mit der Schädigungsdosis. Des Weiteren zeigen die Spektren keine Emissionsbande bei 560 nm, was die Abwesenheit von Trimeren anzeigt.

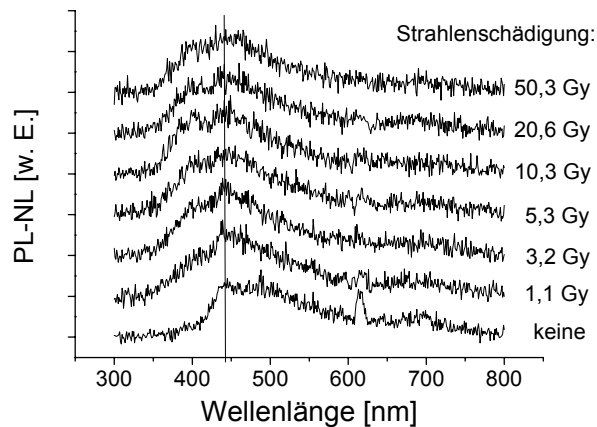


Abb. 39 Nachleuchtspektren einer Li-NIP nach verschiedenen Bestrahlungsdosen.

In Kapitel 4.2.3 ist das PL-Nachleuchtverhalten der 445 nm Emission des Eu^{2+} auf das Vorhandensein flacher Haftstellen zurückgeführt worden. In dieser Interpretation wird durch den Einfang von Elektronen und anschließendem thermischen Befreien die verzögerte Rekombination ($> 0,2$ ms) am Aktivator Eu^{2+} erklärt. Eine geringere Nachleuchtintensität bei vergleichbarer Intensität der direkt angeregten Eu^{2+} -Fluoreszenz ist daher ein Indiz für eine verringerte Fallendichte, z.B. der F- und F'-Zentren wie oben bereits vermutet (Kap. 4.2.3). Remissionsmessungen weiter unten bestätigen die vollkommene Abwesenheit von F'-Zentren in diesen Materialien (Kap. 4.5.3), die weiter oben für die Bildung von Eu^{2+} -Agglomeraten in nicht-codotierten NIPs verantwortlich gemacht wurden.

4.5.2 Untersuchungen zur Aktivatorumgebung

In Zusammenhang mit der stabilisierenden Wirkung der Li^+ -Codotierung wird vermutet, dass das hochmobile Li^+ seine Wirkung durch Anlagerung entweder an den Aktivator Eu^{2+} oder an die im Degradationsprozess relevanten Defektzentren (wie bereits oben diskutiert) entfaltet. Zwei im CsBr-Gitter stabile Eu^{2+} -Konfigurationen

sind im Vorfeld an einfach Eu^{2+} -dotierten Proben schon identifiziert worden: zum einen der isolierte $(\text{Eu}^{2+}-\text{V}_{\text{Cs}})$ -Dipol, der für die charakteristische 440 nm-Emission verantwortlich gemacht wird, zum anderen die Trimer-Konfiguration bestehend aus drei agglomerierten $(\text{Eu}^{2+}-\text{V}_{\text{Cs}})$ -Dipolen, der die Emission bei 560 nm zugeschrieben wird [Sav74]. Es gilt daher zu klären, inwieweit die Li^+ -Codotierung Einfluss auf diese unterschiedlichen Konfigurationen und deren Rolle im PSL-Prozess nimmt. Hierzu wird zunächst der Einfluss des Lithiums auf die Form der 440 nm-Emissionsbande und auf dessen Lebensdauer untersucht.

Die charakteristische Form der Fluoreszenzspektren sowie die Lebensdauer des angeregten Eu^{2+} -Zustandes geben Aufschluss über Veränderungen in der direkten Aktivatorumgebung. Eine Anlagerung des Li^+ an das Eu^{2+} sollte zu einer Veränderung der lokalen Bindungsverhältnisse führen, die die Lage und Form der Emissionsbande beim $4f^65d \rightarrow 4f^7$ -Übergang des Eu^{2+} verändert. Auch die Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes des Eu^{2+} -Übergangs sollte sensibel auf eine Änderung der Umgebung reagieren, da die 5d-Orbitale an der Bindung beteiligt sind [Rub91]. Wie in Abb. 40 dargestellt, weisen die PL-Fluoreszenzspektren sowohl der nicht-codotierten als auch der Li^+ -codotierten NIPs die gleiche spektrale Form auf. Die Form der Bande ändert sich auch nicht nach einer Strahlenschädigung von 2,8 Gy.

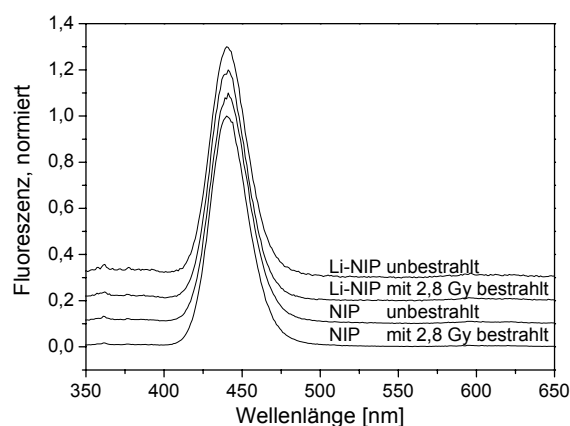


Abb. 40 Normierte Fluoreszenzspektren ungeschädigter und geschädigter NIPs und Li-NIPs.

Des Weiteren wurde die Lebensdauer des angeregten Aktivatorzustandes sowohl an nicht-codotierten Proben (s. Kap. 4.2.1) als auch an Li^+ -codotierten Proben durch

optische Direktanregung des Aktivators und zusätzlich durch Photostimulation in die F-Zentrenbande nach Röntgenbestrahlung untersucht. Die PL-Lebensdauer einer Li-NIP für eine unbestrahlte Probe sowie nach einer Strahlenschädigung mit 2,8 Gy ist in Abb. 41 gezeigt.

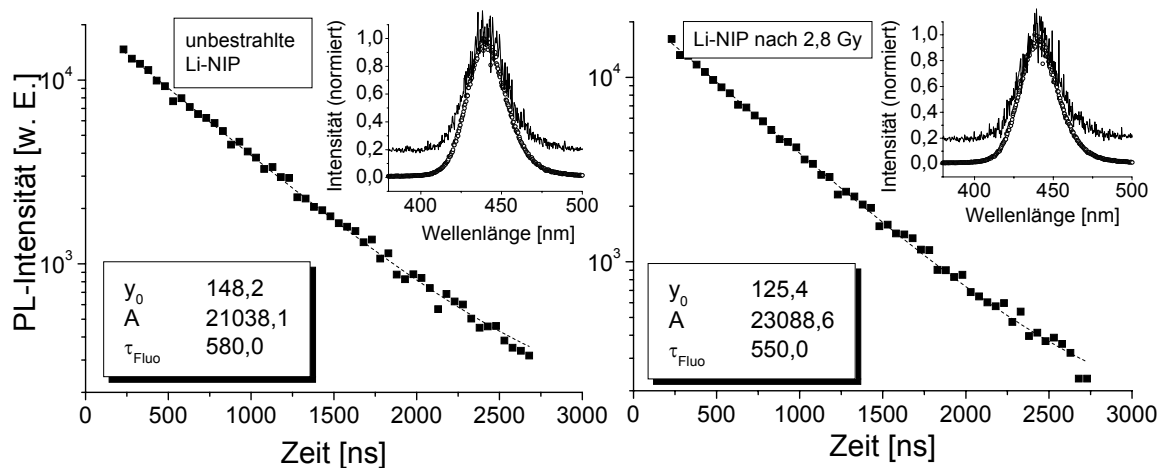


Abb. 41 Lebensdaueruntersuchung an Li-NIPs: unbestrahlte Probe (links), Probe mit einem Strahlenschaden von 2,8 Gy (rechts). Die eingefügten Bilder zeigen jeweils das erste und das letzte Spektrum aus einer Messreihe. Die zeitliche Abnahme der PL-Intensität wurde jeweils mit Gl. 9 gefittet.

Es zeigt sich, dass die Lebensdauer vor (Li-NIP: $\tau_{\text{Fluo}} = 580$ ns) und nach der Bestrahlung (Li-NIP: $\tau_{\text{Fluo}} = 550$ ns) im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu unverändert bleibt. Außerdem entspricht diese innerhalb der Messgenauigkeit der Lebensdauer, die im nur Eu^{2+} -dotierten Fall sowohl für den unbestrahlten Zustand als auch nach der Schädigung ermittelt worden ist (NIP: $\tau_{\text{Fluo}} = 550$ ns, vergleiche PL-Lebensdauerermessung in Kapitel 4.2.1).

Zusammenfassend kann man deshalb sagen, dass sowohl in der spektralen Form als auch in der Lebensdauer kein nennenswerter Unterschied festgestellt werden konnte, der auf eine signifikante Änderung der Umgebung des isolierten ($\text{Eu}^{2+}\text{-V}_{\text{Cs}}$)-Dipols hindeuten würde. Dies weist auf eine Konstellation hin, bei der der lumineszenzaktive, isolierte ($\text{Eu}^{2+}\text{-V}_{\text{Cs}}$)-Dipol und das codotierte Li^+ nicht in direkter Nachbarschaft angeordnet sind.

Um weiter zu überprüfen, ob sich die Umgebung der PSL-aktiven Eu^{2+} -Zentren (Emission bei 445 nm) durch die Codotierung verändert, wird das analoge Experiment für Photostimulation nach Bestrahlung des Speicherleuchtstoffes durchgeführt. Die PSL-Lebensdauer, die sich in diesem Fall ergibt, ist für die Li-NIP

mit $\tau_{\text{PSL}} = 820 \pm 60 \text{ ns}$ vergleichbar mit dem Wert von $\tau_{\text{PSL}} = 820 \pm 150 \text{ ns}$ für die nicht-codotierte Probe (vergleiche Abb. 22). Auch hier findet sich kein Hinweis darauf, dass das Li^+ in direkter Nachbarschaft zu den PSL-aktiven Eu^{2+} -Ionen lokalisiert ist. In Abb. 42 ist die Entwicklung der PSL-Lebensdauer mit der applizierten Schädigungsdosis dargestellt. Selbst bei einer Strahlendosis von über 20 Gy zeigt sich keine Veränderung in τ_{PSL} . Es muss also wiederum geschlussfolgert werden, dass der Schädigungsprozess auch nicht die aktiven Eu^{2+} -Zentren verändert, sondern ebenfalls nur deren Konzentration reduziert.

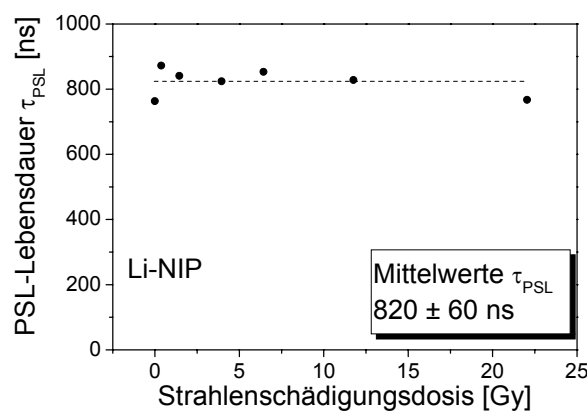


Abb. 42 PSL Lebensdauer in Abhängigkeit von der Strahlenschädigungsdosis einer Li-NIP.

Im Falle der nicht-codotierten NIPs wurden F' - und M_{Eu} -Zentren für die hohe Mobilität des Europiums verantwortlich gemacht. Für Li-NIPs soll daher im Folgenden untersucht werden, welchen Einfluss das Lithium auf F-Zentren und deren höhere Komplexe wie M- und F' -Zentren hat.

4.5.3 Zentrenarten

Bisher wurde gezeigt, dass sich das Li^+ nicht direkt an dem Eu^{2+} -Aktivator anlagert. Dies ist unabhängig davon, in welcher Konfiguration das Eu^{2+} im CsBr-Gitter vorliegt. Somit ist es wahrscheinlich, dass das Li^+ mit den am Migrationsprozess beteiligten Zentren, wie z.B. dem M_{Eu} -Zentrum, in Wechselwirkung steht oder die Bildung dieser Zentren verhindert. In diesem Kapitel wird daher der Frage nachgegangen, welche Zentren sich überhaupt im Li^+ -codotierten $\text{CsBr}:\text{Eu}^{2+}$ bilden.

Hierzu wird dazu das F-Zentrum betrachtet. Zur Charakterisierung werden die PSL-Anregungsspektren einer NIP und einer Li-NIP miteinander verglichen. Die Messung adressiert nur die PSL-aktiven Zentren und beschreibt das Absorptionsspektrum der involvierten F-Zentren. Vermieden wird die Überlagerung mit weiteren Absorptionsbanden des Materials. Die Spektren sind in Abb. 43 dargestellt.

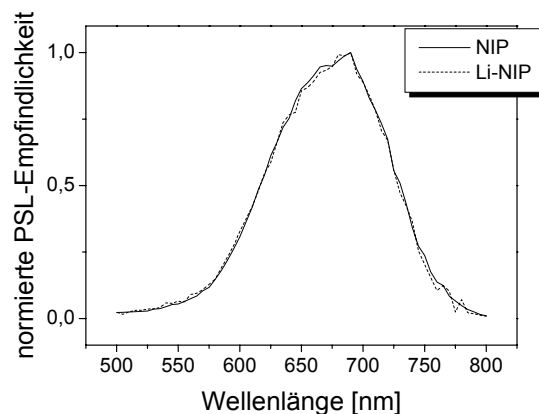


Abb. 43 Vergleich der PSL-Anregungsspektren einer NIP und einer Li-NIP.

Man erkennt, dass Spektrenform und -lage durch die Codotierung mit Li^+ unverändert bleiben. Daher kann ausgeschlossen werden, dass sich das Li^+ direkt an das F-Zentrum anlagert. Eine Anlagerung würde in einer Bildung von F_A -Zentren resultieren (siehe Kapitel 2.3.3), d. h. einer Aufspaltung der F-Bande, die jedoch nicht beobachtet wird. Man muss jedoch an dieser Stelle darauf hinweisen, dass in der Li^+ -codotierten Probe gegenüber der nicht-codotierten Probe ein veränderter Wirkungsquerschnitt gefunden wurde, was in diesem Fall auf eine Wechselwirkung zwischen Lithium und dem PSL-aktiven F-Zentrum hinweist.

Zur weiteren Untersuchung von Li^+ -dotierten Proben wurden Remissionsmessungen an Nadelschichten aus $\text{CsBr}:\text{Li}^+$ und $\text{CsBr}:\text{Eu}^{2+},\text{Li}^+$ analog den Remissionsmessungen an Li^+ -freien Proben (siehe Kapitel 4.3.1) durchgeführt. Die aus den Remissionsmessungen berechneten Absorptionsspektren sind in Abb. 44 dargestellt und zeigen sowohl bei niedriger als auch bei hoher Bestrahlungsdosis ausschließlich F-Zentren. Dieses steht im Gegensatz zu den Beobachtungen an einer einfach Eu^{2+} -dotierten bzw. undotierten CsBr -Probe, welche im bestrahlten Zustand zusätzliche Banden im NIR aufweisen (vergleiche hierzu Kapitel 4.3.1). Es scheint deshalb klar,

dass die Lithium-Beigabe die Bildung von F' -Zentren und M_{Eu} -Zentren vollständig unterdrückt.

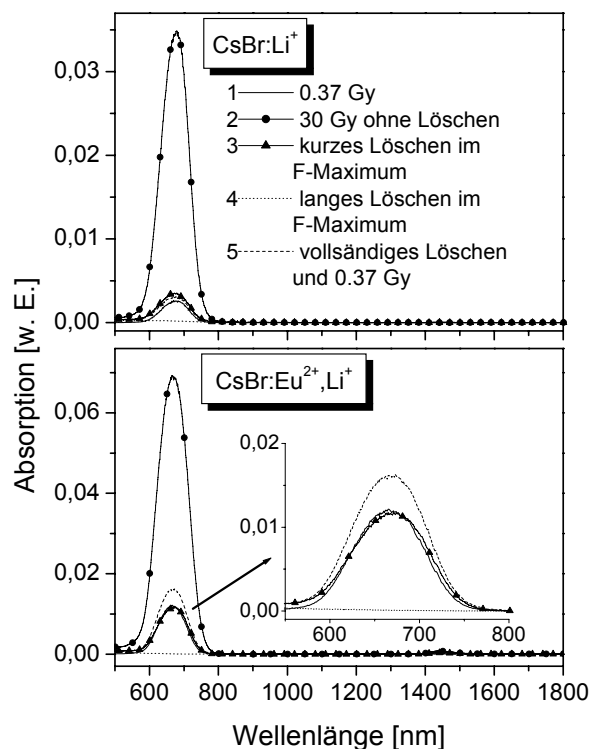


Abb. 44 Absorptionsspektrum einer Li^+ -dotierten CsBr-NIP (oben) und einer Li^+ -codotierten CsBr:Eu²⁺-NIP (unten). Die Reihenfolge in der Legende stimmt mit der Reihenfolge der Behandlungen der Proben überein. Im eingefügten Bild unten sind die Kurven 1, 3, 4 und 5 vergrößert dargestellt.

Da im Falle der Lithium-freien Proben festgestellt wurde, dass das Vorhandensein von F' - und M_{Eu} -Zentren der eigentliche Grund für die Instabilität ist, stellt die Abwesenheit dieser Zentren und die damit einhergehende höhere Strahlenstabilität eine gute Bestätigung dieser Tatsache dar. Die Codotierung scheint also die beabsichtigte Wirkung zu entfalten und die Diffusion des Aktivators zu verhindern.

Da im bestrahlten Zustand weder F' - noch M -Zentren nachweisbar sind, könnte von einer Konfiguration ausgegangen werden, bei der Li^+ in der Nachbarschaft des F -Zentrums lokalisiert ist, um damit dessen Migration zu unterbinden. Da jedoch keine Aufspaltung der Stimulationsbande des F -Zentrums zu erkennen ist, wie sie für ein durch Li^+ gestörtes F -Zentrum (F_A -Zentrum) zu erwarten wäre [Rad77], ist anzunehmen, dass Li^+ nicht in unmittelbarer Nachbarschaft zum F -Zentrum sitzt.

Eine weitere Möglichkeit der Deutung wäre, dass die Entstehung der F'- und M-Zentren durch die Codotierung behindert wird. Dies kann geschehen, indem durch ein Abfangen von freien Elektronen die Konversion von F-Zentren in F'-Zentren verhindert wird und damit die notwendige anschließende Migration der Leerstelle zum F'-Zentrum (siehe Kapitel 2.3.4) unterbunden ist. In Alkalihalogeniden mit NaCl-Struktur, die mit kleinen Alkali-Ionen dotiert sind, wirken die Verunreinigungen als neutrale, flache Fallen $[\text{Metall}^+]^0$, die Elektronen einfangen können [Zir01]. Es ist daher anzunehmen, dass auch in CsBr das substituierte $[\text{Li}^+]^0$ als Elektronenfalle fungiert und für das Abfangen der Elektronen verantwortlich zeichnet.

Es ist des Weiteren beachtlich, dass die F-Zentrenkonzentration in den Li^+ -dotierten Proben im Vergleich zu den nicht-codotierten Pendants bei jeweils gleicher Strahlendosis nur etwa 0,5 % für Europium-freies bzw. 3,5 % für Europium-haltiges Material ergibt (vergleiche dazu Abb. 44 mit Abb. 30). Auch dieser Befund kann auf die Wirkung des $[\text{Li}^+]^0$ als Elektronenfalle zurückgeführt werden. Denn schon während der Bestrahlung kann ein Teil der Elektronen an den $[\text{Li}^+]^0$ Zentren eingefangen werden, so dass sie für die Bildung von F-Zentren nicht mehr zur Verfügung stehen. Die Stimulationsempfindlichkeit des Speicherleuchtstoffes wird hierdurch aber nicht beeinträchtigt. Offensichtlich ist die Konzentration der F-Zentren – zumindest in Lithium-freien Proben – weitaus höher, als sie für die Bildung einer ausreichenden Anzahl an PSL-aktiven Zentren benötigt wird.

Mit den bisherigen Ergebnissen erscheint es unwahrscheinlich, dass eine direkte Nachbarschaft von Li^+ mit Eu^{2+} bzw. mit einem F-Zentrum vorliegt. Der Entstehungsprozess der F-Zentren wie auch der F'-Zentren und M-Zentren wird jedoch von $[\text{Li}^+]^0$ durch seine Wirkung als Elektronenfalle stark beeinflusst. Die Mobilität des Eu^{2+} wird durch die Abwesenheit der M_{Eu} -Zentren indirekt behindert und damit die Diffusion des Eu^{2+} unterbunden.

Um weitere Informationen über das durch die Codotierung neu eingeführte $[\text{Li}^+]^0$ -Zentrum als Elektronenfalle in $\text{CsBr:Eu}^{2+}, \text{Li}^+$ zu erlangen, bietet sich die Methode der thermisch stimulierten Lumineszenz (TSL) an. Untersucht wurde dazu eine NIP und eine Li-NIP. Beide Proben wurden jeweils bei 0°C mit 0,37 Gy bestrahlt und anschließend bei konstanter Heizrate bis 200°C aufgeheizt. Dabei wurde das TSL-Signal aufgezeichnet. Die TSL-Spektren dieser Proben sind in Abb. 45 dargestellt.

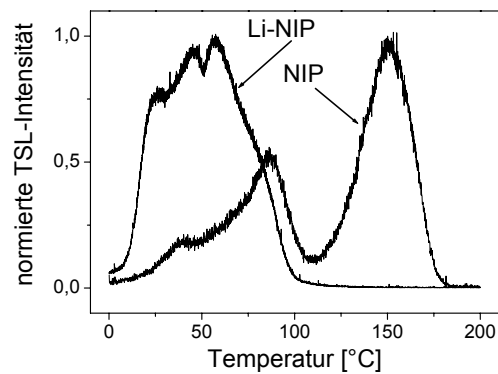


Abb. 45 Normierte TSL-Spektren einer NIP und einer Li-NIP.

Beide Spektren unterscheiden sich deutlich voneinander. Während die nicht-codotierte NIP einen hohen Anteil thermisch relativ stabiler Zentren aufweist (TSL-Maximum bei 150°C), werden in der Li⁺-codotierten NIP ausschließlich weniger stabile Zentren gefunden (Hauptmaximum bei 60°C).

Zunächst gilt zu klären, welchen Ursprung die zu den einzelnen TSL-Banden gehörenden Emissionen haben. Daher wurde die TSL zwischen 0°C und 200°C in einem Wellenlängenbereich von 200 nm bis 1100 nm in regelmäßigen Temperaturschritten spektral aufgelöst (Kapitel 3.2.6). Das Messergebnis ist für eine NIP in Abb. 46 exemplarisch dargestellt.

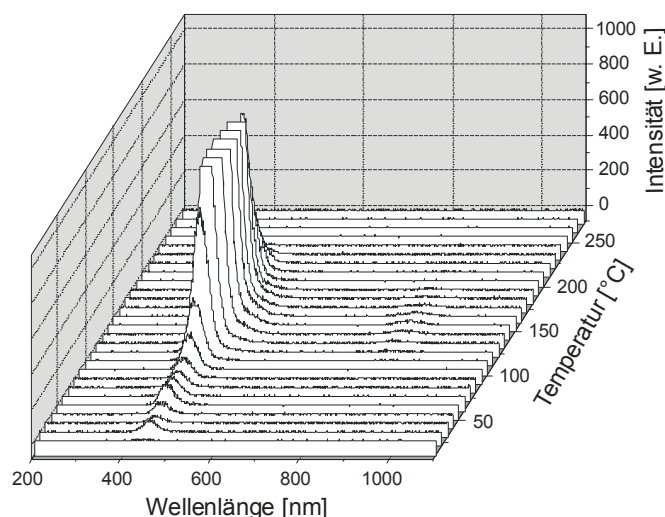


Abb. 46 Emissionsspektrum bei der TSL in Abhängigkeit von der Temperatur. Zur besseren Darstellung der Emissionsspektren in den Randbereichen der Temperaturskala wurde auf die Darstellung des vollständigen Emissionsmaximums um 150°C verzichtet. Bei 880 nm ist im Temperaturbereich um 150°C ein geringes Maximum zu sehen, das der zweiten Ordnung des Maximums bei 440 nm zugeordnet werden kann.

Qualitativ ergeben sich für die Li-NIPs ähnliche Spektren. Die Emissionsbande der TSL liegt bei 440 nm, also der Emissionsbande des isolierten $(\text{Eu}^{2+}-\text{V}_{\text{Cs}})$ -Dipols. Da sich die Form des TSL-Emissionsspektrums über den gesamten gemessenen Temperaturbereich praktisch nicht ändert, kann davon ausgegangen werden, dass alle bei der TSL thermisch ausgelesenen Zentren ausschließlich zur Anregung des strahlenden Übergangs im isolierten $(\text{Eu}^{2+}-\text{V}_{\text{Cs}})$ -Dipol führen. Dieses gilt auch für den Fall der Li-NIPs.

In Anlehnung an die vorangegangenen Ergebnisse zur Zentrenentstehung muss das in der NIP gefundene Zentrum mit dem thermischen Stimulationsmaximum bei 150°C auf ungestörte F-Zentren zurückgeführt werden, während die thermisch instabileren Zentren in der Li-NIP mit einem Maximum bei etwa 60°C konsequenterweise den $[\text{Li}^+]^0$ -Zentren zuzuordnen sind, da die anderen Zentren wie F^- - und M_{Eu} -Zentren nicht beobachtet wurden (siehe Abb. 44). Durch den o. a. Vergleich der F-Zentrenkonzentrationen einer NIP und einer Li-NIP (3,5 % der F-Zentrenkonzentration einer NIP) drängt sich in diesem Kontext der Verdacht auf, dass der dominierende Beitrag zur TSL der Li-NIPs auf die Entleerung der $[\text{Li}^+]^0$ -Zentren und anschließender Rekombination mit Lochzentren am Eu^{2+} zurückzuführen ist.

Eine andere Interpretation der in Abb. 46 beobachteten TSL-Maxima finden sich in Anlehnung an die Literatur: Zorenko et al. [Zor03] führten TSL-Untersuchungen an CsBr:Eu^{2+} - und K^+ -codotierten CsBr:Eu^{2+} -Einkristallen durch. Die TSL-Spektren weisen vergleichbare Maxima auf, wobei das Maximum bei etwa 150°C wie in der vorliegenden Arbeit ungestörten F-Zentren zugeschrieben wird. Maxima bei ca. 70°C und bei ca. 85°C im reinen CsBr:Eu^{2+} wurden beide auf die Existenz von F_Z -Zentren zurückgeführt. Ein F_Z -Zentrum ist ein Komplex aus einem $(\text{Eu}^{2+}-\text{V}_{\text{Cs}})$ -Dipol und einem F-Zentrum. Die unterschiedlichen Temperaturen erklären sich dabei durch unterschiedliche Orientierungen zwischen Dipol und F-Zentrum im Gitter. Die K^+ -codotierte Probe zeigte Maxima bei 47°C und bei 92°C, wobei das Maximum bei 47°C F_Z -Zentren zugeordnet wurde, die an einer Codotierungsion stabilisiert sind. In den Ausführungen von Zorenko et al. wurden diese Komplexe als $\text{F}_Z\text{-K}^+$ bezeichnet. Das Maximum bei 92°C wurde auf den Zerfall von F_A -Zentren zurückgeführt (vergleiche Zorenko et al.).

In den TSL-Spektren aus Abb. 46 ist zu erkennen, dass in Li^+ -codotierten Proben praktisch keine nicht-korrelierten F-Zentren vorkommen. Mit Li^+ -korrelierte F_A -Zentren (oder $\text{F}_Z\text{-Li}^+$) wurden jedoch weder durch PL- und Lebensdauermessungen noch

durch spektrale Vergleiche der Bandenform nachgewiesen. Es bestätigt sich hier also das oben eingeführte Bild, in dem das Lithium als zusätzliche Elektronenfalle und nicht durch direkte Anlagerung an den Aktivator und an die anderen Defektzentren wirkt.

4.5.4 Korrelierte Zentren

Auch wenn die oben angeführten Ergebnisse keine Hinweise auf eine direkte Nachbarschaft von Li^+ und dem Aktivator Eu^{2+} bzw. den involvierten Defektzentren geliefert haben, bleibt die Frage nach der Koordination der einzelnen Defekte zueinander wichtig. Allein durch den sehr kleinen Ionenradius des Li^+ entsteht auch über die nächsten Nachbarn hinaus durch die Verzerrung des Wirtsgitters die Möglichkeit, einen größeren Zentrenkomplex unter Einbeziehung des Li^+ zu bilden. Ein solcher ausgedehnter Komplex aus Aktivator, F-Zentrum und Li^+ könnte stabilisierend wirken und so wiederum die strahlungsinduzierte Degradation verlangsamen.

Liegen ein F-Zentrum und ein Eu^{2+} sehr nahe beieinander, so spricht man von einem räumlich korrelierten Zentrum [Seg88]. In diesem Fall macht es die räumliche Nähe möglich, dass das bei der Photostimulation (Auslesen) aus dem F-Zentrum befreite Elektron (e^-) zum Lochzentrum (V_K) tunnelt, ohne ins Leitungsband des Leuchtstoffes zu gelangen. Die durch die Rekombination des e^-/V_K -Zentrums freiwerdende Energie wird dann resonant auf den Aktivator Eu^{2+} übertragen, der dadurch angeregt wird und strahlend in den Grundzustand zurückkehrt (Kapitel 2.2.3, Abb. 6, linker Prozess). Elektronen in nicht-korrelierten F-Zentren benötigen eine thermische Aktivierung zur Überwindung der Energiebarriere zwischen relaxiertem angeregten Zustand und Leitungsband (Abb. 6, rechter Prozess). Bei tiefen Temperaturen werden demzufolge nur korrelierte Zentren ausgelesen, da die notwendige thermische Anregungsenergie nicht aufgebracht werden kann. Dieser Effekt wird im Folgenden ausgenutzt, um den Anteil korrelierter Zentren zu ermitteln [Seg88], [Tho91b].

Dazu wurden eine NIP und eine Li-NIP jeweils bei RT bestrahlt und anschließend bei RT deren PSL-Intensität spektral aufgelöst (Kapitel 3.2.2.3) gemessen, abgekühlt und bei LHeT erneut gemessen. Die Messung wurde derart durchgeführt, dass das Stimulationslicht flächenhaft über die gesamte Probe gerichtet war. Es wurde dafür

Sorge getragen, dass durch den PSL-Prozess praktisch kein Informationsverlust auftreten konnte. Dadurch sind die Spektren auch nach mehrmaligem Auslesen in ihrer Intensität miteinander vergleichbar. Abb. 47 zeigt jeweils die PSL-Anregungsspektren bei RT und LHeT von einer NIP und einer Li-NIP, wobei die bei LHeT aufgenommenen Spektren die unter 2.3.1 beschriebene komplexe Struktur aufweisen.

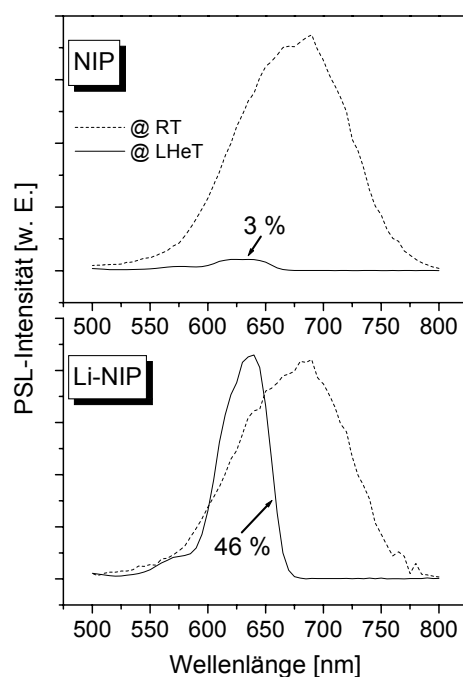


Abb. 47 PSL-Anregungsspektren einer NIP (oben) und einer Li-NIP (unten) jeweils bei RT und LHeT gemessen. Die Auslesedosis wurde bei RT beaufschlagt. Das Verhältnis der Flächen unter den Kurven gibt den Anteil korrelierter Zentren wieder.

Abb. 47 macht deutlich, dass sowohl die NIP als auch die Li-NIP korrelierte Zentren enthalten (durchgezogene Linien). Dabei ergibt sich durch einen Vergleich der Flächen unter den gemessenen Spektren bei RT und LHeT ein Anteil korrelierter Zentren von 3 % in nicht-codotiertem CsBr:Eu^{2+} und 46 % in $\text{CsBr:Eu}^{2+},\text{Li}^+$. Daraus folgt, dass die Lithium-Beigabe in der Tat zur Ausbildung von korrelierten Komplexen aus Aktivator und F-Zentrum beiträgt, ohne dass es sich dabei jedoch direkt um agglomerierte Zentren wie z.B. $\text{F}_\text{A-}$ oder $\text{F}_\text{Z-}$ Zentren handelt. Der Anteil korrelierter Zentren wurde von Hackenschmied et al. [Hac03] in nicht-codotiertem CsBr:Eu^{2+} -Pulver zu etwa 50 % bestimmt. Der Unterschied zu den 3 % in den hier durchgeführten Messungen könnte an den unterschiedlichen Europiumkonzentrationen der Proben dieser beiden Experimente liegen. Hackenschmied verwendete Pulverproben mit 0,1 % Eu^{2+} , während im vorliegenden Experiment

nadelförmige Schichten mit einer Eu^{2+} -Konzentration zwischen 0,03 % und 0,06 % untersucht wurden. Ein solcher starker Einfluss der Eu^{2+} -Konzentration auf die Anzahl der korrelierten Zentren konnte bereits an BaFBr:Eu^{2+} [Hob99] gezeigt werden.

Der strahlenstabilisierende Einfluss der Lithium-Codotierung von CsBr:Eu^{2+} beruht demnach einerseits auf der Schaffung einer weiteren Elektronenfalle, dem $[\text{Li}^+]^0$ -Zentrum, andererseits fördert das Lithium die Bildung korrelierter Zentren aus Aktivator und F-Zentrum. Im folgenden Kapitel wird von diesen Ergebnissen ausgehend ein Modell für die Stabilisierung des CsBr:Eu^{2+} hergeleitet.

4.5.5 Modell zur Strahlenstabilisierung von CsBr:Eu^{2+}

Um aus den experimentell gewonnenen Erkenntnissen ein Modell zur Strahlenstabilisierung ableiten zu können, werden zunächst die Erkenntnisse aus den einzelnen Experimenten kurz zusammengefasst:

- ▶ **Absorption** → Li^+ verhindert die Entstehung von M_{Eu} -Zentren und F' -Zentren, sowohl im Fall von CsBr:Li^+ als auch von $\text{CsBr:Eu}^{2+}, \text{Li}^+$.
- ▶ **TSL** → Bei Anwesenheit von Li^+ gibt es nur einen sehr geringen Anteil freier F-Zentren.
- ▶ **PSL** → Es werden keine F_A -Zentren nachgewiesen.
- ▶ τ_{Fluo} → Li^+ beeinflusst die Lebensdauer der Eu^{2+} -Fluoreszenz nicht.
- ▶ **Tieftemp.** → Li^+ fördert die Bildung korrelierter Zentren aus Eu^{2+} -Aktivator und F-Zentrum.
- ▶ **PSL**

Aus der starken Korrelation folgt eindeutig, dass in Li^+ -codotiertem CsBr:Eu^{2+} ein großer Teil der F-Zentren in der Nähe von Eu^{2+} -Ionen lokalisiert ist. In Anwesenheit von Li^+ ist die Agglomeration des Eu^{2+} durch den Wegfall von F' - und M_{Eu} -Zentren erheblich erschwert. Wie in Kapitel 4.5.4 gezeigt, sind in einer Li-NIP etwa die Hälfte aller PSL-aktiven F-Zentren mit Eu^{2+} korreliert. Durch die Befreiung eines Elektrons aus einem beliebigen F-Zentrum und den Einfang dieses Elektrons in einem korrelierten F-Zentrum entstünde ein korreliertes F' -Zentrum. Die bei der Befreiung des Elektrons entstandene Anionvakanz könnte zu dem korrelierten F' -Zentrum migrieren und mit diesem ein M_{Eu} -Zentrum bilden. (In Kapitel 2.3.4 wurde die

Entstehung von M-Zentren bereits beschrieben). Dies geschieht jedoch nicht. Offensichtlich muss also das Li^+ ebenfalls am Eu^{2+} lokalisiert sein, um den Stabilisierungseffekt durch das Abfangen von Elektronen in $[\text{Li}^+]^0$ -Zentren (siehe Kapitel 4.5.3) bewirken zu können. Gleichzeitig gibt es weder einen spektralen Hinweis darauf, dass Eu^{2+} oder Li^+ in unmittelbarer Nachbarschaft am F-Zentrum, noch dass Li^+ unmittelbar am $(\text{Eu}^{2+}-V_{\text{Cs}})$ -Dipol lokalisiert ist. Auch der Vergleich der Lebensdauer des Übergangs $4f^65d \rightarrow 4f^7$ des Eu^{2+} weist nicht auf eine unmittelbare Nachbarschaft hin. Durch Zusammenfassen dieser Erkenntnisse ergibt sich eine mögliche Konfiguration für das Aktivatorzentrum aus $(\text{Eu}^{2+}-V_{\text{Cs}})$ -Dipol und Li^+ in der CsBr-Matrix, die in Abb. 48 dargestellt ist.

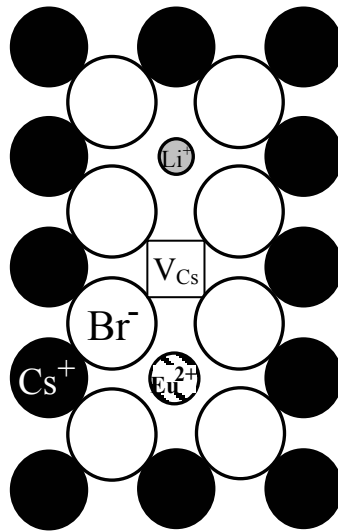


Abb. 48 Mögliche Konfiguration für den Komplex aus $(\text{Eu}^{2+}-V_{\text{Cs}})$ -Dipol und Li^+ .

Es wird dabei spekuliert, dass Eu^{2+} und Li^+ durch die Cäsiumvakanz (V_{Cs}) voneinander getrennt sind. Die Vakanz bildet dabei eine Art Puffer zwischen den Ionen. Dadurch entsteht lokal am Eu^{2+} keine Verzerrung der Umgebung, wodurch Emissionsspektrum und Lebensdauer des Eu^{2+} -Übergangs ($4f^65d \rightarrow 4f^7$) sich nicht ändern.

Durch die Röntgenbestrahlung entstehen zusätzlich F-Zentren in der näheren Umgebung dieses Komplexes. Lithium ist mit einem Elektronegativitätswert von 0,97 etwas weniger Elektronen-abweisend als Cäsium mit 0,86 (Werte nach Allred und Rochow aus [Kle90]). Nach Pauling ist der Unterschied sogar noch etwas größer (1 für Lithium gegenüber 0,7 für Cäsium [Sch90]). Damit besteht die Neigung des Lithiums, ein durch die Röntgenbestrahlung oder durch Photostimulation befreites

Elektron abzufangen. Dieser Elektroneneinfang verhindert, dass das so befreite Elektron von einem mit dem $\text{Li}^+(\text{Eu}^{2+}\text{-V}_{\text{Cs}})$ -Komplex korrelierten F-Zentrum eingefangen wird, und verhindert damit die Bildung eines F'-Zentrums. Da F'-Zentren eine Vorstufe zur Bildung von M-Zentren sind (siehe Kap. 2.3.4), liefert dies auch die Erklärung für die fehlenden M-Zentren.

Zu dem Verlauf der Stimulationsempfindlichkeit mit der applizierten Röntgendosis, wie er in Abb. 35 in Kapitel 4.4.2 gezeigt ist, lassen sich mit den gewonnenen Erkenntnissen folgende Vermutungen anstellen: Die in dieser Arbeit gefundenen Anteile korrelierter Zentren sind in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Rest-Intensitäten bzw. -Empfindlichkeiten der PL bzw. PSL nach hohen Schädigungsdosen (vergleiche schematische Darstellung in Abb. 49).

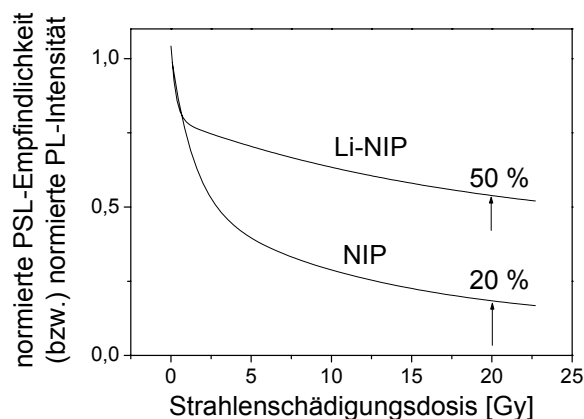


Abb. 49 Degradationsverlauf (PSL bzw. PL) in Abhängigkeit von der Strahlenschädigungsdosis einer NIP und einer Li-NIP (aus. Abb. 35).

Während sich die PSL-Empfindlichkeit einer nicht-codotierten NIP durch die Bestrahlung mit 20 Gy auf 20 % des Ausgangswertes verschlechtert, geht die PSL-Empfindlichkeit einer Li-NIP nur auf etwa 50 % des Anfangswertes zurück. Vermutlich machen genau die $(\text{Eu}^{2+}\text{-V}_{\text{Cs}})$ -Dipole, die einen Komplex mit Li^+ und F-Zentrum in mittelbarer Nachbarschaft bilden (korrelierte Zentren), den stabilen Anteil der PSL-Zentren und damit des stabilisierten Europiums aus.

Die Verschlechterung zu Beginn der Strahlenschädigung einer Li-NIP ist demnach bedingt durch $(\text{Eu}^{2+}\text{-V}_{\text{Cs}})$ -Dipole, die nicht mit Li^+ gekoppelt sind. Konsequenterweise müssen daher in diesem Bereich bis zu etwa 1 Gy, in dem die stärkste Schädigung

auftritt, die gleichen Schädigungsmechanismen in der CsBr:Eu²⁺,Li⁺ wie in der CsBr:Eu²⁺-Probe ablaufen.

Bei der bisherigen Diskussion der Ergebnisse spielten Ausscheidungsphasen keine Rolle. Allerdings ist es sehr wahrscheinlich, dass im Endzustand der Schädigung die Agglomerate durch beständige Anlagerung von Eu²⁺-Ionen so weit gewachsen sind, dass Präzipitate im eigentlichen Sinne im Speicherleuchtstoff vorliegen. Daher soll abschließend dieser Aspekt beleuchtet werden.

4.5.6 Bildung möglicher Ausscheidungsphasen

In der Dissertationsschrift von Hackenschmied [Hac03] wird eine Ausscheidungs- bildung in CsBr:Eu²⁺ durch eine geeignete Temperaturbehandlung besprochen (siehe Kapitel 2.2.4). Hierbei wird von CsEuBr₃ und Cs₄EuBr₆ als mögliche, chemische Zusammensetzungen der Ausscheidungen ausgegangen, wobei mindestens eine der Beiden dabei als PSL-aktive Phase verstanden wird. Hackenschmied konnte die Ausscheidungen allerdings nur in hoch dotierten (1,0 - 4,8 % Eu²⁺) CsBr:Eu²⁺-Pulverproben mittels Röntgendiffraktometrie nachweisen.

Mithilfe einer anderen Methode gelang es Schierning [Sch05] Ausscheidungen auch an gering dotierten (0,005 - 0,02 % Eu²⁺) NIPs nachzuweisen. Dabei nutzte sie die Tatsache, dass die kubische Ausscheidung CsEuBr₃ Perowskit-Struktur besitzt. Der bekannteste Vertreter dieses Strukturtyps ist das BaTiO₃, das über ferroelektrische Eigenschaften verfügt. Schierning konnte an konzentrierten Cs_xEu_yBr_{x+2y}- Verbindungen zeigen, dass CsEuBr₃ ebenfalls ferroelektrisch ist und nutzte diese Tatsache aus, um nanokristalline Phasen dieser Verbindung in NIPs zu untersuchen. Sie verglich die Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur mit der PSL-Empfindlichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und fand eine Übereinstimmung der Kurvenverläufe. In beiden Fällen konnte ein Maximum bei 180°C festgestellt werden, d. h. bei dieser Temperatur findet eine optimale Phasenbildung bei gleichzeitiger Maximierung der PSL-Empfindlichkeit statt. Daraus folgte sie wie Hackenschmied [Hac03], dass CsEuBr₃ die PSL-aktive Phase im System CsBr:Eu²⁺ sein muss.

Im Gegensatz zu Hackenschmied und Schierning geht der Ansatz der vorliegenden Arbeit von einem Konzentrationslöschen durch die Bildung von Eu²⁺-reichen Phasen aus, wobei die Bildung der Trimere als erster Agglomerationsschritt betrachtet

werden kann. Schon in diesen sehr kleinen Agglomeraten steht das Eu^{2+} – wie in Kapitel 4.2.4 gezeigt – nicht mehr für den PSL-Prozess zur Verfügung. Es ist daher anzunehmen, dass auch in größeren Agglomeraten und Präzipitaten das Eu^{2+} nicht am PSL-Prozess teilnimmt. Es bleibt die Frage offen, wie es dann zu der bei Hackenschmied [Hac02b] und Schierning [Sch05] beschriebenen Erhöhung der Empfindlichkeit kommt, die scheinbar durch eine erhöhte Anzahl an Ausscheidungen bedingt ist. Dies lässt sich durch einen Reinigungseffekt in der Matrix erklären. Dabei bewirkt die Agglomeration des Eu^{2+} eine Verdünnung der Eu^{2+} -Konzentration in der CsBr-Matrix und dadurch eine Abnahme des mittleren Abstandes zwischen den isolierten (Eu^{2+} - V_{Cs})-Dipolen. Hierdurch wird der Effekt des Konzentrationslöschens minimiert und die PSL-Empfindlichkeit steigt an. Nach dieser Überlegung sind die gefundenen Ausscheidungen nicht an der PSL beteiligt.

Laut Literatur ([Agu82], [Agu83], [Agu91], [Lop80], [Med84], [Mun90], [Ped97]) gibt es eine Reihe weiterer verschiedener Phasen in Europium-dotierten Alkalihalogeniden, deren Entstehung empfindlich von den Synthese- und Nachbehandlungsbedingungen abhängt. In RbBr:Eu^{2+} beispielsweise wurden von Medrano et al. [Med84] stabile EuBr_2 -Ausscheidungen, metastabile flächenartige EuBr_2 -Phasen mit einer Orientierung entlang den $\{111\}$ - und $\{310\}$ -Ebenen des Wirtsgitters und die Suzukiphase – eine metastabile flächenartige Phase mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $6\text{RbBr}\cdot\text{EuBr}_2$ entlang den $\{100\}$ -Ebenen – gefunden. Leider wurden bei diesen Untersuchungen an Eu^{2+} -dotierten Alkalihalogeniden keine PSL-Messungen durchgeführt, wodurch ein Vergleich mit den Untersuchungsergebnissen aus Kapitel 4.2.4 ausbleibt.

In der vorliegenden Arbeit wird davon ausgegangen, dass eine Phasenbildung zum Zeitpunkt der Untersuchungen bereits abgeschlossen ist, da alle Proben nach der Synthese thermisch nachbehandelt und darüber hinaus für einige Zeit bei RT gelagert wurden. Im eigentlichen strahlungsinduzierten Degradationsprozess kommt es demnach zu weiterer Eu^{2+} -Agglomeration und in der Folge zur Vergrößerung der schon vorhandenen Phasen (Agglomerate und Präzipitate). Im Falle des Li^+ -codotierten CsBr:Eu^{2+} ist dieser Prozess stark gehemmt.

4.6 Technologische Aspekte zur Realisierung codotierter NIPs

Die in dieser Arbeit untersuchte Fragestellung der Stabilisierung von CsBr:Eu²⁺-NIPs gegen strahlungsinduzierte Degradation hat eine hohe Praxisrelevanz. Das Verständnis der zugrunde liegenden physikalischen Prozesse ist notwendig zur Optimierung der Bildplatten. Allerdings müssen die vorgeschlagenen Maßnahmen zur Erhöhung der Stabilität auch technologisch umsetzbar sein, um zu einer Produktweiterentwicklung beizutragen. Daher befasst sich das folgende Kapitel mit einigen technologischen Aspekten, welche zur Realisierung der Codotierung berücksichtigt werden müssen.

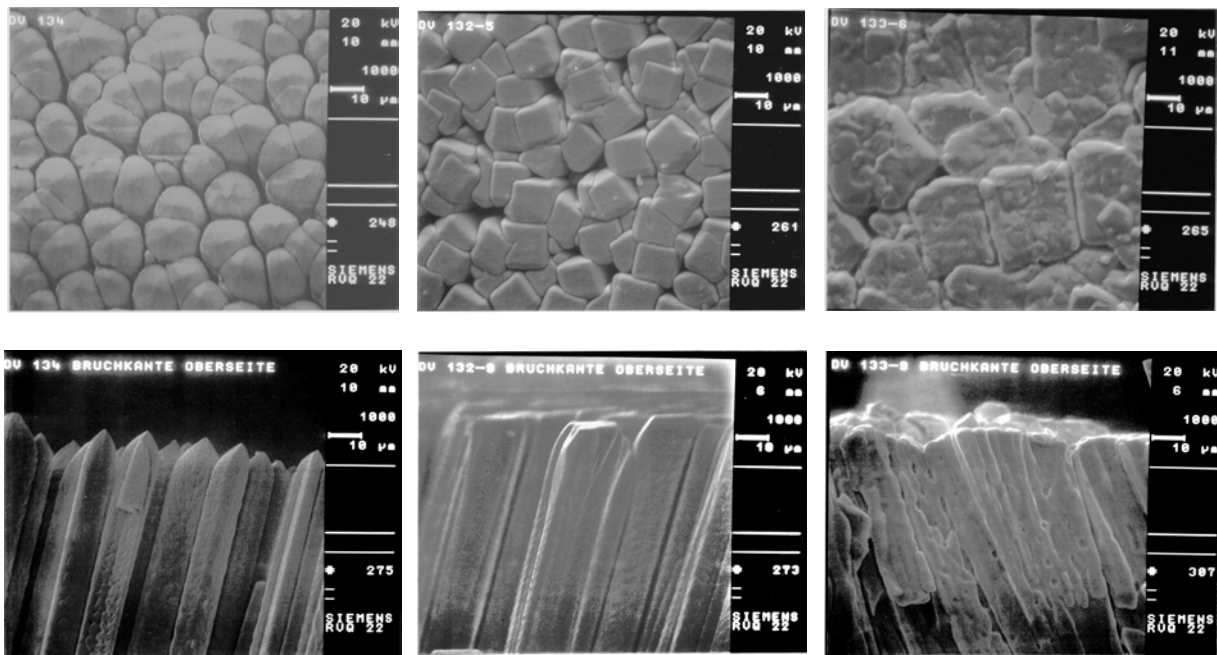
Neben dem Verständnis der physikalischen Prozesse im System CsBr:Eu²⁺,Li⁺ sind für die Realisierung einer codotierten Bildplatte besonders zwei Aspekte von Bedeutung: Zum einen müssen die Auswirkungen der Codotierung auf prozesstechnische Fragestellungen geklärt werden, insbesondere also auf das Nadelwachstum und die Schichtqualität der Bildplatte. Zum anderen interessiert der Einfluss der Codotierung auf die spezifizierten Eigenschaften der Bildplatte im medizinischen Betrieb. Hier muss neben der oben adressierten Strahlenstabilität vor allem die zeitliche Informationsstabilität einer Röntgenaufnahme gewährleistet sein. Letzteres heißt, dass zwischen der Aufnahme und dem Auslesen die gespeicherte Information nicht verloren geht. Diese beiden Gesichtspunkte werden im folgenden Kapitel beleuchtet.

4.6.1 Auswirkung der Codotierung auf das Nadelwachstum

Ein entscheidender Parameter im Verdampfungsprozess ist die Wahl des Dotiersalzes. Da LiBr stark hygroskopisch ist und dadurch Komplikationen bei der Bildplattenherstellung und späteren Handhabung verursacht, wurde als Ausgangsmaterial für die Synthese auch LiF – das am wenigsten hygroskopische Li⁺-Halogenid – untersucht. Die PSL-Empfindlichkeit war relativ gering und die Strahlenstabilität vergleichbar mit der einer nicht-codotierten Probe. Insofern musste die Hygroskopizität des LiBr in Kauf genommen werden.

Bei der Herstellung der Li-NIPs äußert sich das stark hygroskopische Verhalten des LiBr in der Veränderung der Nadelstruktur. Der Grund für die strukturelle Änderung der Nadeln besteht wohl darin, dass bei der Synthese mit LiBr fast unvermeidlich

Wasser in die Probe gelangt. Je mehr LiBr in die Probe eingebracht wird, desto stärker ist das Nadelwachstums gestört (Abb. 52). Eine mögliche Erklärung hierfür ist ein Anlösen der wachsenden Nadeln während des Kristallisationsprozesses durch das in den Prozess eingeschleppte Wasser. Es kommt zu einem Zusammenwachsen der Nadeln, wodurch die Auflösung der Li-NIP schlechter werden kann.



CsBr:Eu²⁺

CsBr:Eu²⁺,0,007%Li⁺

CsBr :Eu²⁺,0,07%Li⁺

Abb. 52 REM-Aufnahmen einer Lithium-freien und Lithium-haltiger NIPs.

Zur genaueren Untersuchung des hygroskopischen Verhaltens LiBr-dotierter Proben und der Löslichkeit des LiBr in CsBr wurden Strukturuntersuchungen mithilfe des Pulverdiffraktometers (siehe Kapitel 3.1.3.2) durchgeführt.

LiBr und CsBr kristallisieren in unterschiedlichen Strukturen. LiBr liegt in der NaCl-Struktur vor, wobei Li⁺ 6-fach von Br⁻ koordiniert ist. In CsBr, das in der CsCl-Struktur vorliegt, ist Cs⁺ 8-fach von Br⁻ koordiniert. Plyushchev und Samuseva [Ply64] untersuchten das Phasendiagramm des Systems CsBr – LiBr durch ein Thermoanalyseverfahren. Sie fanden eine ternäre Phase bei gleichen Anteilen CsBr und LiBr (LiCsBr₂). Diese Arbeit lässt allerdings keine Rückschlüsse über die Randlöslichkeit zu. Daher sind in der vorliegenden Arbeit einige Proben mit dem Pulverdiffraktometer untersucht worden.

In Abb. 53 sind zunächst die gemessenen Diffraktogramme der Ausgangsstoffe CsBr und LiBr sowie die Reflexlagen und die dazugehörigen relativen Reflexhöhen von

LiCsBr_2 aus dem JCPDS-Katalog dargestellt, um sich ein Bild von den möglichen auftretenden Reflexen machen zu können.

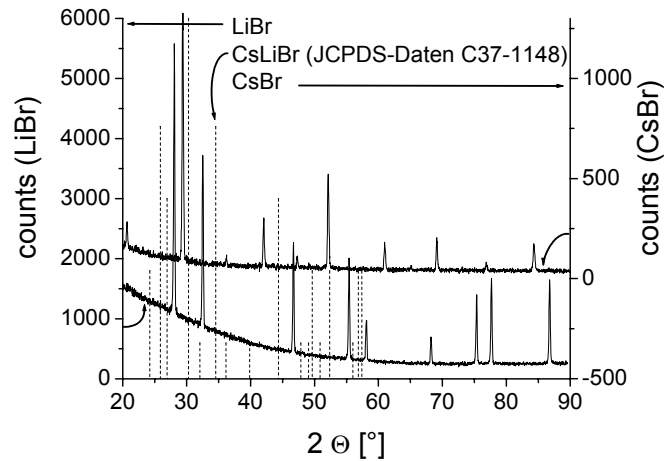


Abb. 53 Röntgendiffraktogramme von LiBr und CsBr . Gestrichelte Linien markieren die Reflexlagen und die dazugehörigen relativen Reflexhöhen der Verbindung LiCsBr_2 .

Die Reflexlagen der Substanzen sind gut voneinander zu unterscheiden. Daher ist LiBr in CsBr ab einem Anteil von etwa 2 % Li gut zu identifizieren. Auch die Reflexe von LiCsBr_2 heben sich deutlich von denen der Ausgangssubstanzen ab. Mit dieser Voraussetzung wurden CsBr -Proben ohne und mit LiBr miteinander verglichen. Abb. 54 zeigt die Pulverdiffraktogramme einer Lithium-freien CsBr -NIP, einer Li -NIP mit 1 % Lithium und eines Pulvers mit 10 % Lithium.

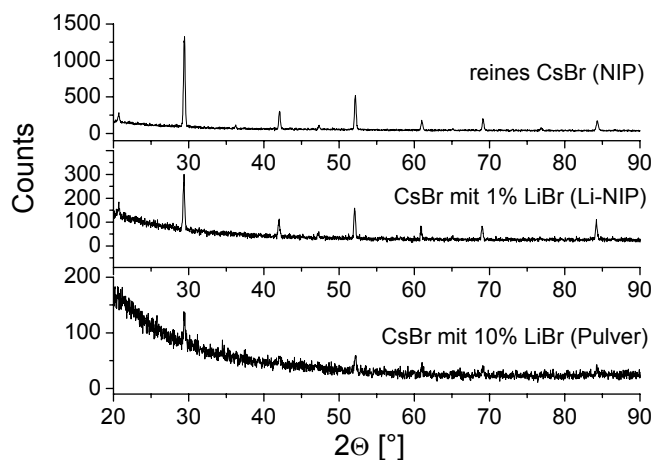


Abb. 54 Röntgendiffraktogramme von reinem CsBr (NIP) (oben), CsBr dotiert mit 1 % LiBr (NIP) (mitte) und einem CsBr:Eu Pulver mit 10 % LiBr (unten).

In den Diffraktogrammen der Lithiumhaltigen Proben können keinerlei Fremdphasen-Reflexe gefunden werden. Außerdem sind keine Verschiebungen der Reflexe zu verzeichnen, die auf einen Einbau des Lithiums und die damit verbundene Verzerrung des CsBr-Gitters hinweisen würde. Da jedoch die Wirkung des Lithiums auf die Strahlenstabilität gezeigt werden konnte, ist anzunehmen, dass es in sehr geringen Mengen im CsBr-Gitter auf Cs^+ -Plätze substituiert. Die Abnahme der Reflexintensität wird auf die mit dem Lithiumgehalt zunehmende Hygroskopizität zurückgeführt, die sich auch in den REM-Aufnahmen widerspiegelt.

Nicht nur prozesstechnisch relevante Parameter werden durch die neu eingeführte Codotierung berührt, sondern natürlich auch solche, die während des Einsatzes der Bildplatte von Bedeutung sind. Daher soll im Folgenden auf die in der medizinischen Praxis sehr wichtige Frage nach der Informationsstabilität eingegangen werden.

4.6.2 Informationsstabilität

Für die praktische Anwendung ist eine hohe zeitliche Stabilität der gespeicherten Information wünschenswert. Zwischen Belichtungs- und Auslesevorgang vergeht normalerweise nur eine relativ kurze Zeit. Allerdings muss im Einzelfall auch während einer wesentlich längeren Zeitspanne die Informationsstabilität, d. h. ein geringer Informationsverlust (Fading) gewährleistet sein. Murray fand in verschiedenen Materialien ($\text{RbI}:\text{Ti}^+$, $\text{RbI}:\text{Ag}^+$, $\text{NaI}:\text{Ti}^+$, $\text{NaI}:\text{Eu}^{2+}$) eine thermische Instabilität der V_K -Zentren [Mur67]. Thoms untersuchte die Fading-Charakteristik in $\text{RbI}:\text{Ti}^+$ und $\text{RbI}:\text{Eu}^{2+}$ [Tho91a, S. 32]. Er führt das PSL-Fading auf die thermische Reaktivierung von V_K -Zentren zurück, die mit F-Zentren rekombinieren, wodurch der Informationsgehalt verloren geht. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Mechanismen des Informationsverlustes in Speicherleuchtstoffen auf der Basis von (Erd-)Alkalihalogeniden relativ ähnlich sind.

In Abb. 55 sind die Speicherstabilitäten einer NIP und einer Li-NIP im Vergleich dargestellt. Innerhalb der ersten Minuten war der Informationsverlust bei allen Proben am größten. Bei der NIP verlangsamte sich danach der Informationsverlust, sodass nach etwa 16 h noch 63 % des Startwertes gemessen wurde. Bei der Li-NIP waren nach dieser Zeit nur noch 42 % des ursprünglichen Informationsgehaltes vorhanden.

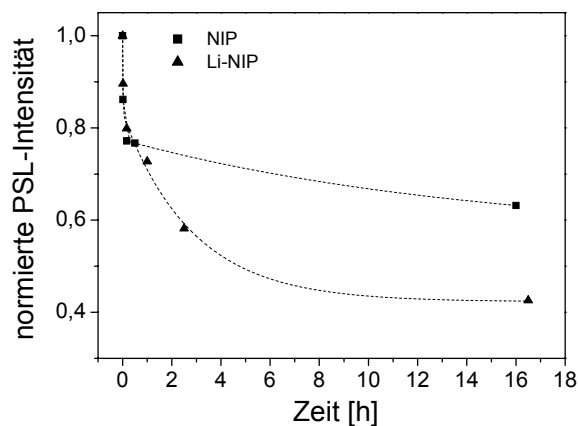


Abb. 55 PSL-Intensitätsverlust in Abhängigkeit von der Lagerzeit (in Stunden) bei RT von einer NIP und einer Li-NIP. Es ist zu beachten, dass der Übersicht halber der Nullpunkt der Zeitachse verschoben ist.

Der Verlust der Information – das sog. Fading – wurde von Nanto et al. [Nan00] an Europium-dotierten KCl, KBr und verschiedenen Verbindungen aus diesen beiden Kaliumhalogeniden sowie an BaFBr:Eu²⁺ untersucht. In Tab. 7 sind die Daten aus den eigenen Messung mit den Vergleichsdaten aus dieser Literaturquelle zusammengefasst.

Speicherleuchtstoff	Röntgenenergie [kV], [mA]	Informationsgehalt 1 h nach der Bestrahlung [%]
Eigene Messungen		
CsBr:Eu ²⁺ NIP	75, 20	76
CsBr :Eu ²⁺ /0,5mol%Li NIP	75, 20	72
Nanto et al. [Nan00]		
BaFBr:Eu ²⁺ IP	40, 20	78
KBr:0,01mol%Eu ²⁺	40, 20	100
KCl _{0,67} Br _{0,33} :Eu ²⁺	40, 20	55
KBr:0,5mol%Eu ²⁺	40, 20	81
KBr:0,01mol%Eu ²⁺ , unter hoher Luftfeuchtigkeit	40, 20	82
KBr:0,01mol%Eu ²⁺	30, 16	72
KBr:0,01mol%Eu ²⁺	20, 2	52

Tab. 7 Verbleibender Informationsgehalt verschiedener Speicherleuchtstoffe nach 1 h bei RT.

Aus Tab. 7 ergibt sich, dass die Informationsstabilität von CsBr-basierten Bildplatten mit der von BaFBr-basierten Bildplatten durchaus vergleichbar ist. Allerdings findet man bei der Li⁺-codotierten Probe die geringste Stabilität in dieser Gruppe. Nanto et al. [Nan00] zeigten eine Abhängigkeit der Informationsstabilität von Temperatur, Feuchtigkeit, der zur Fallenerzeugung verwendeten Röntgenenergie und dem Europiumgehalt. Sie finden bei KBr:Eu²⁺ (0,01 mol%), das einer hohen Luftfeuchtigkeit ausgesetzt war, einen deutlichen Informationsverlust (auf 82 % nach 1 h). Im Gegensatz dazu wies eine baugleiche Probe, die bei geringer Luftfeuchtigkeit gelagert worden war, nach der gleichen Zeit keinen Informationsverlust auf (100 % nach 1 h). Hier lässt sich ein Vergleich zu CsBr:Eu²⁺,Li⁺-Bildplatten ziehen. Diese sind stark hygroskopisch, wodurch demnach ein stärkerer Informationsverlust zu erwarten ist.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die Li⁺-Codotierung einen vielversprechenden Ansatz zur Verbesserung der nadelstrukturierten Bildplatten auf CsBr:Eu²⁺-Basis bietet. Allerdings muss im Bereich der Optimierung des Verdampfungsprozesses sowie der Informationsstabilität noch weitere Entwicklungsarbeit geleistet werden, ehe ein kommerzielles Produkt eingeführt werden kann.

5 Zusammenfassung

Für den Einsatz im medizinischen Bereich werden an eine Röntgenbildplatte sehr hohe Anforderungen gestellt. Dabei steht zum Wohle des Patienten eine hohe Auflösung bei gleichzeitig hoher Empfindlichkeit im Vordergrund. In der Praxis zählt zudem die häufige Wiederverwendbarkeit des bildgebenden Mediums. Die beiden erstgenannten Eigenschaften werden von CsBr:Eu²⁺ nicht zuletzt durch seine Fähigkeit, nadelförmig auf einem Substrat aufzuwachsen, sehr gut erfüllt. CsBr:Eu²⁺ ist diesbezüglich eine sehr interessante Alternative zu den kommerziell erhältlichen, auf BaFBr:Eu²⁺ basierenden Röntgenspeicherleuchtstoffen. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass das CsBr:Eu²⁺ durch Röntgenbestrahlung schon bei geringer Dosis irreversibel geschädigt wird. Die häufige Wiederverwendbarkeit der Bildplatten ist damit problematisch. Ziel dieser Arbeit war es daher, den Schädigungsmechanismus aufzuklären und eine Lösung zur Verbesserung der Strahlenstabilität zu finden.

Es ist gezeigt worden, dass die strahlungsinduzierte Verschlechterung der PSL-Empfindlichkeit durch einen Verlust des Fluoreszenz-aktiven Eu²⁺ verursacht wird. Dieser Vorgang wird auf eine Agglomeration von Eu²⁺-Ionen zurückgeführt, die durch ihre hohe Mobilität im Gitter bedingt ist. Es konnte weiter gezeigt werden, dass der Grund für diese hohe Beweglichkeit die Anlagerung von strahlungsinduzierten Defektzentren – im Besonderen die Komplexbildung mit M-Zentren – ist. Die Komplexe weisen ein großes freies Volumen auf, über die die Migration des Eu²⁺ stattfindet. Es wird angenommen, dass die Bildung dieser Komplexe über die Ionisierung eines F-Zentrums, dem Einfang des Elektrons in einem anderen F-Zentrum (Bildung eines F'-Zentrums) und der anschließenden Migration der entstandenen Anionvakanz zu diesem F'-Zentrum geschieht.

Zur Stabilisierung des Eu²⁺ in der CsBr-Matrix sind verschiedene Ionen als Substituenten getestet worden. Li⁺ ist dabei als geeigneter Codotand identifiziert worden, da durch dessen Beigabe die Strahlenstabilität erheblich verbessert wird, ohne die Stimulationsempfindlichkeit des Speicherleuchtstoffes zu reduzieren. Dabei erfährt eine Li-NIP bei der Bestrahlung mit einer geringen Schädigungsdosis (bis etwa 1 Gy) eine Degradation im gleichen Maße wie eine einfache NIP. Bei weiterer

Bestrahlung ist die Schädigung im Li^+ -codotierten Material jedoch wesentlich geringer als im reinen CsBr:Eu^{2+} . Die Verschlechterung zu Beginn des Schädigungsprozesses ist wie auch im nicht-codotierten Fall bedingt durch die Migration und Agglomeration isolierter $(\text{Eu}^{2+}-\text{V}_{\text{Cs}})$ -Dipole, die durch die Codotierung nicht mit Li^+ gekoppelt werden konnten.

In Li-NIPs konnten weder F' - noch M-Zentren nachgewiesen werden. Die Konzentration der erzeugten F-Zentren beträgt bei gleicher (Auslese-)Röntgendosis in einer Li-NIP nur 3,5 % der F-Zentrenkonzentration in einer NIP. Es ist gezeigt worden, dass in Li^+ -codotierten Bildplatten $[\text{Li}^+]^0$ als zusätzliche Elektronenfalle neben dem F-Zentrum in Frage kommt. Durch den Einfang von freien Elektronen während der Röntgenbestrahlung wird die Bildung von F' - und M_{Eu} -Zentren behindert und damit die Europium-Migration unterbunden.

Durch die Beigabe von Lithium werden darüber hinaus verstärkt korrelierte Zentren aus Aktivator und F-Zentrum gebildet. Es wird davon ausgegangen, dass in der Li-NIP nur die unkorrelierten Zentren am Agglomerationsprozess beteiligt sind. Die Ergebnisse münden in einem selbstkonsistenten Modell einer möglichen Konstellation von Li^+ , den isolierten $(\text{Eu}^{2+}-\text{V}_{\text{Cs}})$ -Dipolen und den F-Zentren.

Im Hinblick auf die herstellungstechnologischen Gesichtspunkte bringt das Li^+ -dotierte CsBr:Eu^{2+} im Vergleich zum nicht-codotierten Material den Nachteil mit sich, dass es sehr hygroskopisch ist. Das erschwert den Wachstumsprozess der lichtleitenden Nadeln. Ein weiterer für die Anwendung relevanter Aspekt ist die Stabilität der strahlungsinduzierten Information im bildgebenden Prozess. Bei einer Li-NIP ist diese etwas geringer als bei einer NIP. Dies mag an der Hygroskopizität des Li-Salzes liegen.

6 Ausblick

In der Arbeit hat sich gezeigt, dass das einfach erscheinende System CsBr:Eu²⁺ in der Realität sehr komplex ist und trotz der erzielten Ergebnisse noch sehr viele Fragen offen lässt und damit Raum für weitere Forschungsansätze bietet. Im Folgenden seien einige Vorschläge aufgeführt.

Quantitative Bestimmung der strahlungsinduzierten Zentren

Absorptionsspektren und Umladeversuche haben die Existenz von F'- und M_{Eu}-Zentren in bestrahltem CsBr:Eu²⁺ bewiesen. Da der Konversionsprozess von besonderer Wichtigkeit ist, sollte das Umladen von Elektronen beim Auslesen aus F-Zentren in F'-Zentren und die damit verbundene Bildung von M_{Eu}-Zentren auch quantitativ untersucht werden. Auf diesem Wege könnte gezeigt werden, welcher Anteil an F-Zentren direkt zur PSL beiträgt, und welcher Anteil durch den Umladeprozess zu einer verzögerten PSL oder zu einem gänzlichen Ausschluss der Beteiligung an der PSL führt. Auch könnte dadurch die Strahlenschädigung quantitativ verstanden werden.

Mobilität des Eu²⁺

Die strahlungsinduzierte Degradation in Abhängigkeit von der applizierten Dosis sollte auch bei tiefen Temperaturen untersucht werden, da sie in diesem Fall wegen der gehemmten Eu²⁺-Migration stark reduziert sein müsste. Macht man zusätzliche Versuchsreihen bei verschiedenen Temperaturen, so lässt sich aus der PSL-Degradation mit der Dosis eine Aktivierungsenergie für die Eu²⁺-Migration ermitteln. Diese könnte dann für verschiedene Dotierungen Einblick in den zugrundeliegenden Stabilisierungsmechanismus geben.

Phasendiagramm CsBr und EuBr₂

Bisher wurden Phasen des Systems CsBr – EuBr₂, die als mögliche Ausscheidung im Europium-dotierten CsBr in Frage kommen, in Analogie zu Blei-dotiertem CsBr [Nik99] anhand des Phasendiagramms CsBr – PbBr₂ bestimmt, wobei die Analogie zwischen beiden Systemen bisher nur angenommen werden kann.

In zukünftigen Arbeiten sollte ein komplettes Phasendiagramm der Ausgangssubstanzen CsBr und EuBr₂ erstellt werden, welches Informationen enthält

über die möglichen Phasen und deren Bildungseigenschaften. An den herstellbaren reinen Phasen (z. B. CsEuBr_3) könnte man direkt die ihnen zugesprochenen Leuchteigenschaften [Hac03] untersuchen, d. h. insbesondere deren Beitrag zur PSL testen.

PSL-Untersuchung an Ausscheidungsphasen

Neuere Strukturuntersuchungen an hoch Europium-dotiertem CsBr bestätigen die Bildung einer CsEuBr_3 -Phase mit Perowskit-Struktur. In ersten Versuchen wurde die PSL Perowskit-haltiger Proben unter dem REM untersucht. Mithilfe des fokussierten Elektronenstrahls könnten Ausscheidungen und Wirtsmaterial separat voneinander untersucht werden. Durch ein gleichzeitiges optisches Auslesen der durch den Elektronenstrahl erzeugten Zentren könnte dann ermittelt werden, ob die Ausscheidungen oder die Matrix PSL-aktiv sind.

Versuche zur stabilisierenden Wirkung von Li^+

Der Einbau von Lithium sollte optimiert werden, um ein Maximum an Strahlenstabilität aber auch eine hohe Stabilität gegen Umwelteinflüsse zu finden. In diesem Zusammenhang erweisen sich Li^+ -codotierte Proben als stark hygroskopisch. Es wird angenommen, dass das Ausgangsmaterial LiBr, welches selbst sehr hygroskopisch ist, bei der Synthese Wasser in die Struktur einbringt und daher zur Anlösung der Nadelstruktur von innen heraus führt. Als Alternative zu Li^+ könnte Ag^+ codotiert werden. Es ist noch kleiner, elektronegativer und sein Bromid viel weniger hygroskopisch.

7 Literatur

- [Agu82] M. Aguilar G., J. García-Solé, H. Murrieta, J. Rubio O., *Trivalent europium in x-irradiated NaCl:Eu*, Phys. Rev. B **26**, No. 8 (1982), 4507-4513
- [Agu83] M. G. Aguilar, J. Garcia Solé, H. S. Murrieta, J. O. Rubio, *X-ray induced precipitation of Eu^{2+} in the alkali halides*, Radiation Effects **73** (1983), 53-59
- [Agu88] I. Aguirre de Cárcer, F. Cussó, F. Jaque, *Afterglow and photoconductivity in europium-doped alkali halides*, Phys. Rev. B **38**, No. 15 (1988), 10812-10815
- [Agu91] I. Aguirre de Carcer, F. Cussó, F. Jaque, *Afterglow spectrum in europium doped alkali halides*, Phys. Stat. Sol. (b) **166** (1991) K117-K121
- [Atk90] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, (1990), ISBN 3-527-25913-9
- [Ava60] P. Avakian, A. Smakula, *Color centers in cesium halide single crystals*, Phys. Rev. **120**, No. 6 (1960), 2007-2014
- [Bat98] M. Batenschuk, R. Fasbender, P. Hackenschmied, H. Li, M. Thoms and A. Winacker, *On the role of nonstoichiometry on the photostimulated luminescence in $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{FBr:Eu}$* , Radiation Measurements **29**, No. 3-4 (1998), 299-305
- [Bro62] W. E. Bron, *Optical absorption and electron spin resonance after optical and thermal bleaching of F centers*, Phys. Rev. **125**, No. 2 (1962), 509-513
- [Bro70] F. C. Brown, Ch. Gähwiller, H. Fujita, A. B. Kunz, W. Scheifley, N. Carrera, *Extreme-ultraviolet spectra of ionic crystals*, Phys. Rev. B **2**, No. 6 (1970), 2126-2138
- [Che01] V. Chernov, R. Meléndrez Ao, T. M. Pitors, M. Barboza-Flores, *Thermally and optically stimulated luminescence correlated processes in x-ray irradiated KCl:Eu^{2+}* , Radiation Measurements **33** (2001), 797-800
- [Cra72] J. H. Crawford, L. M. Slifkin, *Point Defects in Solid Crystals 1 General and Ionic Crystals*, Plenum Press, New York (1972)
- [Die96] C. Dietze, Th. Hangleiter, P. Willems, P. J. R. Leblans, L. Struye, J.-M. Spaeth, *Photostimulation redshift for nonstoichiometric $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FBr:Eu}^{2+}$* , J. Appl. Phys. **80**, No. 2 (1996), 1074-1078

- [Doo60] C. Z. Van Doorn, *Thermal equilibrium between F and M centers in potassium chloride*, Phys. Rev. Letters **4**, No. 3 (1960), 236-237
- [Edg01] A. Edgar, S. Schweizer, S. Assmann, J. M. Spaeth, P. J. Newman, D. R. MacFarlane, *Photoluminescence and crystallisation in europium-doped fluorobromozirconate glass-ceramics*, J. non-cryst. Solids **284** (2001), 237-242
- [Edg04] A. Edgar, G. V. M. Williams, M. Secu, S. Schweizer, J.-M. Spaeth, *Optical properties of a high efficiency glass-ceramic X-ray storage phosphor*, Radiation Measurements **38** (2004), 413-416
- [Far65] B. J. Faraday, W. D. Compton, *Color centers produced in KCl and KBr by prolonged x-irradiations at low temperatures*, Phys. Rev. **138**, No. 3A (1965), 893-911
- [Fer92] M. Ferri, A. Scacco, F. Somma, R. M. Montereali, S. Martelli, G. Petrocco, L. C. Scavarla do Carmo, *Cristalline properties and color centres in alkali halide thin films*, Radiation effects and defects in solids **124** (1992), 313-323
- [Fow68] W. B. Fowler, (Hg), *Physics of Color Centers*, Academic Press, New York (1968)
- [Gar80] J. Garcia M., J. Hernández A., E. Carrello H., J. Rubio O., *Dissolution of a secondary europium phase in monocrystalline sodium chloride*, Physical Review B **21**, No. 11 (1980), 5012-5022
- [Gme73] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie, Rubidium, Caesium, Beryllium*, Verlag Chemie GmbH, Berlin (1973)
- [Gur96] A. M. Gurvich, C. Hall, I. A. Kamenskikh, I. H. Munro, V. V. Mikhailin, J. S. Worgan, *Phosphors for Luminescent Image Plates*, J. of X-ray science and technology **6** (1996), 48-62
- [Hac02a] P. Hackenschmied, G. Zeitler, M. Batentschuk, A. Winnacker, B. Schmitt, M. Fuchs, E. Hell, W. Knüpfer, *Storage performance of x-ray irradiated doped CsBr*, Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. B **191** (2002), 163-167
- [Hac02b] Peter Hackenschmied, *Funktion und Herstellung von Speicherleuchtstoffen für die digitale Röntgendiagnostik*, Doktorarbeit an der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg Shaker-Verlag (2002), ISBN 3-8322-0134-3 (Online-Publikation)
- [Hac03] P. Hackenschmied, G. Schierning, M. Batentschuk, A. Winnacker, *Precipitation-induced photostimulated luminescence in CsBr:Eu²⁺*, J. Appl. Phys. **93**, No. 9 (2003), 5109-5112

- [Hes04] S. Hesse, H. von Seggern, Non-stoichiometric BaFBr:Eu²⁺: a study on phase compositions and their relationship to F-centre formation, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** (2004), 836-841
- [Hob99] M. Hoben, R. Schmechel, R. W. Henn, H. von Seggern, *Formation mechanism of photostimulable centers in image plate phosphors*, Part of the SPIE conference on hard x-ray, gamma-ray and neutron detector physics, SPIE Vol. 3768 (1999), 280-287
- [Ito82] Noriaki Itoh, *Creation of lattice defects by electronic excitation in alkali halides*, *Advances in Physics* **31**, No. 5 (1982), 491-551
- [Jag98] R. Jagannathan, M. Watanabe, N. Murase, A. Karthikeyani, Y. Kanematsu, T. Kushida, T. Yazawa, N. Kitamura, *Melt-quenched KCl:Eu²⁺ films for photostimulated luminescence applications*, *J. Appl. Phys.* **83**, No. 2 (1998), 911-915
- [Kao79] K. J. Kao, M. M. Perlman, *X-ray effects on cation impurity-vacancy pairs in KCl:Eu²⁺*, *Phys. Rev. B* **19**, No. 2 (1979), 1196-1202
- [Kle90] I. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, 17. Aufl., Verlag Technik GmbH Berlin, (1990)
- [Kni98] M. J. Knitel, *New Inorganic Scintillators and Storage Phosphors for Detection of Thermal Neutrons*, Dissertationsschrift an der Technischen Universität Delft, (1998)
- [Kub31] P. Kubelka, F. Munk, *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*, *Zeitschrift für technische Physik*, Nr. 11a (1931), 593-601
- [Leb02] P. J. R. Leblans, P. Willems, L. B. Alearts, *New needle crystalline detector for x-ray computer radiography (CR)*, *The online journal of NonDestructive Testing (NDTnet)* **7**, No. 12 (2002) <http://www.ndt.net/article/ecndt02/44/44.htm>
- [Lid57] A. B. Lidiard, *Handbuch der Physik* **20**, S. Flügge (ed), Springer Verlag, Berlin (1957), 246
- [Lid04] D. R. Lide (Editor-in-chief), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th edition, CRC Press LLC, Boca Raton, USA (2004)
- [Lop80] F. J. López, H. Murrieta S., J. Hernández A., J. Rubio O., *Optical absorption and luminescence investigations of the precipitated phases of Eu²⁺ in NaCl and KCl single crystals*, *Phys. Rev. B* **22**, No. 12 (1980), 6428-6439
- [Lyn65] D. W. Lynch, A. D. Brothers, D. A. Robinson, *Some Properties of F and F-aggregate centers in cesium halides*, *Phys. Rev.* **139**, No. 1A (1965), 285-292

- [Mar66] J. J. Markham, *F-Centers in Alkali halides*, Academic Press, New York, (1966)
- [Med84] C. P. Medrano, H. S. Murrieta, J. O. Rubio, *Europium precipitation in monocrystalline RbCl and RbBr monitored by optical techniques*, J. luminescence **29** (1984), 223-233
- [Mih96] E. Mihokova, V. Nagirnyi, M. Nikl, A. Stolovich, G. P. Pazzi, S. Zazubovich, V. Zepelin, *Relaxed excited state structure and luminescence of thallium-doped caesium chloride and bromide*, J. Phys.: Condens. Matter **8** (1996), 4301-4314
- [Mor65] P. R. Moran, *Effects of dynamic lattice distortions on the structure of the F band in the cesium halides*, Phys. Rev. **137** No. 3 A (1965), 1016-1027
- [MSD03] Material Safty Data Sheet (MSDS), The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University Chemical and other safty information, http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/CA/caesium_bromide.html (heruntergeladen 2003)
- [Mun90] J. E. Muñoz Santiuste, J. García Solé, M. Manfredi, *Precipitation-induced quenching of Eu^{2+} luminescence in potassium halides*, Phys. Rev. B **42**, No. 17 (1990), 11339-11344
- [Mun01] S. Munekawa, J. D. Ferrara, *Imaging Plates as detectors for x-ray diffraction*, <http://www.msc.com/brochures/raxis4/ip/ImagePlates.html>, (heruntergeladen 2001)
- [Mur67] R. B. Murray, F. J. Keller, *V_K centers and recombination luminescence in rubidium iodide and sodium iodide*, Phys. Rev. **153**, No. 3 (1967), 993-1000
- [Nak02] Y. Nakano, T. Gido, S. Honda, A. Maezawa, H. Wakamatsu, T. Yanagita, *Improved computed radiography image quality from a BaFl:Eu photostimulable phosphor plate*, Med. Phys. **29**, No. 4 (2002), 592-597
- [Nan00] H. Nanto, M. Miyazaki, A. Imai, H. Komori, Y. Douguchi, E. Kusano, A. Kinabara, *New photostimulable phosphor materials for digital radiography*, IEEE Trans. Nucl. Sci. **47**, No. 4 (2000), 1620-1624
- [Nikl99] M. Nikl, K. Nitsch, E. Mihokova, K. Polak, P. Fabeni, G. P. Pazzi, M. Gurioli, R. Phani, S. Cantucci, A. Scacco, F. Somma, *Optical Properties of Pb^{2+} -based aggregated phases in CsBr thin film and single crystal matrices*, Radiation effects & defects in solids, **150**, (1999) pp. 341-345
- [Nov02] S. S. Novosad, N. M. Streletska, *Recombination luminescence of europium doped potassium iodide crystals*, Functional Materials **9**, No. 2 (2002), 190-195

- [NRL03] U.S. Naval Research Laboratory, <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/b2.html>, (heruntergeladen 2003)
- [Obe52] J. J. Oberly, *Photoconductivity of trapped electrons in KBr crystals at room temperature*, Phys. Rev. B, Letters to the editor, (1952), 1257-1258
- [Ped97] E. Pedrero N., J. Hernández A., C. Flores J., A. García-Bórquez, J. O. Tocho, M. Villagrán-Muniz, J. García Solé, H. Murrieta S., *Analysis of the optical behavior of Eu^{2+} ions in CsCl crystals*, Phys. Stat. Sol. (b), **203** (1997), 591-598
- [Ped00] M. Pedroza-Montero, B. Castañeda, R. Meléndrez, T. M. Píters, M. Barboza-Flores, *Thermoluminescence, optical luminescence and defect creation in Europium doped KCl and KBr crystals*, Phys. Stat. Sol. (b) **220** (2000), 671-676
- [Ply64] V. E. Plyushchev, R. G. Samuseva, *Binary systems formed by caesium bromide with lithium, potassium and rubidium bromides*, Russian journal of inorganic chemistry **9**, No. 9 (1964), 1176-1178
- [Qiu97a] J. Qiu, N. Sugimoto, Y. Iwabuchi, K. Hirao, *Photostimulated luminescence in Ce^{3+} -doped silicate glasses*, J. of non-crystalline solids **209** (1997), 200-203
- [Qiu97b] J. Qiu, Y. Shimizugawa, N. Sugimoto, K. Hirao, *Photostimulated luminescence in borate glasses doped with Eu^{2+} and Sm^{3+} ions*, J. of non-crystalline solids **222** (1997), 290-295
- [Qiu97c] J. Qiu, Y. Shimizugawa, Y. Iwabuchi, K. Hirao, *Photostimulated luminescence in Eu^{2+} -doped fluoroaluminate glasses*, Appl. Phys. Lett. **71** (6), (1997), 759-761
- [Rab60a] H. Rabin, C. C. Klick, *Formation of F-centers at low and room temperature*, Phys. Rev. **117** (1960), 1005-1010
- [Rab60b] H. Rabin, J. H. Schulman, *F-band structure in cesium bromide*, Phys. Rev. Lett. **4**, No. 6 (1960), 280-282
- [Rab61] H. Rabin, J. H. Schulman, *Color Centers in CsCl-type alkali halides*, Phys. Rev. **125**, No. 5 (1961), 1584-1596
- [Rad77] S. Radhakrishna, N. N. Nigam, V. S. Sivasankar, *F_A centers in cesium halides*, Phys. Rev. B **15**, No. 2 (1977), 1187-1191
- [Rad95] E. Radzhabov, V. Otroshok, *Optical spectra of oxygen defects in BaFCl and BaFBr crystals*, J. Phys. Chem. Solids **56**, No. 1 (1995), 1-7
- [Rog96] U. Rugolis, C. Dietze, Th. Hangleiter, J.-M. Spaeth, *Hole-trapping sites and the mechanism of the photostimulated luminescence of the x-ray storage phosphor RbI:Ti^+* , J. Appl. Phys. **80**, No. 4 (1996), 2430-2435

- [Rog00] U. Rogulis, S. Schweizer, S. Assmann, J.-M. Spaeth, *Photostimulated luminescence process in the x-ray storage phosphor CsBr:Ga⁺*, J. Appl. Phys. **87**, No. 1 (2000), 207-211
- [Rön1896] W. C. Röntgen, On a new kind of rays, Science **3**, No. 8 (1896), 227-231
- [Row02] J. A. Rowlands, *The physics of computed radiography*, Phys. Med. Biol. **47** (2002), R123-R166
- [Rua97] S.-K. Ruan, M.-W. Wang, J. Du, M.-Z. Su, *Composition, structure and properties of x-ray storage phosphors BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺, Ce³⁺*, Journal of alloys and compounds **249** (1997), 234-236
- [Rub91] J. Rubio O., *Doubly valent rare-earth ions in halide crystals*, J. Phys. Chem. Solids **52**, No. 1 (1991), 101-174
- [Sat86] S. Satpathy, *Electron energy bands and cohesive properties of CsCl, CsBr, and CsI*, Phys. Rev. B **33**, No. 12 (1986), 8706-8715
- [Sav74] V. P. Savel'ev, V. P. Avdonin, L. D. Dugarova, A. P. Nedashkovskii, B. T. Plachenov, *Aggregation of Eu²⁺V_c⁻ centers in europium-activated alkali halide crystals*, Sov. Phys. Solid state **16**, No. 4 (1974), 700-702
- [Sch90] W. Schröter, K.-H. Lautenschläger, H. Bibrack, *Taschenbuch der Chemie*, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/M, 1990
- [Sch96] S. Schweizer, P. Willems, P. J. R. Leblans, L. Struye, J.-M. Spaeth, *Electron traps in Ca²⁺- or Sr²⁺-doped BaFBr:Eu²⁺ x-ray storage phosphors*, J. Appl. Phys. **79**, No. 8 (1996), 4157-4165
- [Sch97] J. Scheidegger, *Wer hat Angst vor der digitalen Radiographie? – Fortsetzung (Das KODAK Speicherleuchtstoff-System)*, http://www.kodak.com/DE/de/health/medINews/04_1997/ebBern3.shtml
- [Sch00] S. Schweizer, S. Assmann, A. Edgar, J.-M. Spaeth, *Radiation damage in rare-earth and bromine-doped fluorozirconate glass ceramics as basis for novel x-ray storage phosphors*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **166 – 167** (2000), 508-510
- [Sch01a] S. Schweizer, S. Assmann, M. Secu, A. Edgar, J. – M. Spaeth, *Glass ceramics as X-ray storage phosphors for high spatial resolution*, Radiation Measurements **33** (2001), 487-490
- [Sch01b] S. Schweizer, (Review Article) *Physics and current understanding of x-ray storage phosphors*, Phys. Stat. Sol. (a) **187**, No. 2 (2001), 335-393
- [Sch01c] S. Schweizer, u. Rogulis, S. Assmann, J.-M. Spaeth, *RbBr and CsBr doped with Eu²⁺ as new competitive x-ray storage phosphors*, Radiation Measurements **33** (2001), 483-486

- [Sch02] B. Schmitt, M. Fuchs, E. Hell, W. Knüpfer, P. Hackenschmied, A. Winnacker, *Structured alkali halides for medical applications*, Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. B **191** (2002), 800-804
- [Sch03a] M. Schlapp, *Entwicklung hocheffizienter, γ -sensitiver Detektormaterialien und Bildplatten für Neutronen*, Dissertationsschrift am Fachbereich Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt, Berichte des Forschungszentrums Jülich 4076 (2003), ISSN 0944-2952
- [Sch03b] M. Schlapp, E. Bulur, H. von Seggern, *Photo-stimulated luminescence of calcium co-doped BaFBr:Eu²⁺ x-ray storage phosphors*, J. Phys. D:Appl. Phys. **36** (2003), 103-108
- [Sch03c] B. Schmitt, *Nadelstrukturierte Speicherleuchtstoffschichten für die Anwendung in der Röntgendiagnostik*, Dissertation an der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, Verlag Dr. Hut München (2003), ISBN 3-89963-031-9
- [Sch05] Gabi Schierning, *Untersuchung von Nanophasen und deren Einfluss auf den Speichermechanismus von CsBr:Eu*, Dissertation an der Friedrich-Alexander Universität Erlangen, (2005)
- [Seg88] H. von Seggern, T. Voigt, W. Knüpfer, G. Lange, *Physical model of photostimulated luminescence of x-ray irradiated BaFBr:Eu²⁺*, J. Appl. Phys. **64**, No. 3 (1988), 1405-1412
- [Seg98] H. von Seggern, *Photostimulated x-ray storage phosphors: a review of present understanding*, Brazilian Journal of Physics **29**, No. 2 (1998), 254-268
- [Sei65] F. Seitz, D. Turnbull (eds), *Solid state physics: advances in research and applications*, Vol. 16 (1965)
- [Shi93] N. V. Shiran, T. A. Charkina, V. I. Goriletsky, S. I. Vasetsky, A. I. Mitichkin, V. V. Shlyahturov, *Radiation damage and afterglow of fast CsI-type scintillators*, Nucl. Tracks Radiat. Meas. **21**, No. 1 (1993), 107-108
- [Sib88] W. A. Sibley, *Radiation processes in halide crystals and glasses*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **32** (1988), 194-200
- [Siv85] V. S. Sivasankar, K. Schmitt, P. W. M. Jacobs, *Photoluminescence and radiative decay times of CsBr:In⁺*, J. Phys. C: Solid State Phys. **18** (1985), 1991-2002
- [Son83] M. Sonoda, M. Takano, J. Miyahara, H. Kato, *Computed Radiography utilizing scanning laser stimulated luminescence*, Radiology **148** (1983), 833-838

- [Tak84] Kenji Takahashi, Katsuhiro Kohda, Junji Miyahara, Yoshihiko Kanemitsu, Koji Amitani and Shigeo Shionoya, *Mechanism of photostimulated luminescence in BaFX:Eu²⁺ (X=Cl, Br) phosphors*, J. Luminescence **31 & 32** (1984), 266-288
- [Tak85] K. Takahashi, J. Miyahara, Y. Shibahara, *Photostimulated Luminescence (PSL) and color centers in BaFX:Eu²⁺ (X=Cl, Br, I) phosphors*, J. Electrochem. Soc. **132** (1985), 1492-1494
- [Tak03] Takasu, Atsunori, Kanagawa; Matsumoto, Hiroshi, Kanagawa; Kashiwaya, Makoto, Odawara, Kanagawa, *Herstellung einer Strahlungsbild-Speicherplatte*, Offenlegungsschrift (Deutsches Patentamt) DE 102 34 732 A 1, (2003)
- [Tho91a] M. Thoms, *Der Mechanismus der Photostimulierten Lumineszenz und die Identifizierung von röntgengeschaffenen Defektzentren in den Speicherleuchtstoffen RbJ, RbBr und BaFBr*, Dissertationsschrift an der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1991)
- [Tho91b] M. Thoms, H. von Seggern and A. Winnacker, *Spatial correlation and photostimulability of defect centers in the x-ray storage phosphor BaFBr:Eu²⁺*, Phys. Rev. B, **44**, No. 17 (1991), 9240-9247
- [Tho96] M. Thoms, *Image properties of polycrystalline storage films*, Applied Optics **35**, No. 19 (1996), 3702-3714
- [Tow73] P. D. Townsend, *A new interpretation of the Rabin and Klick diagram*, J. Phys. C: Solid State Phys. **6** (1973), 961-966
- [Vin99] E. L. Vinograd, V. I. Goriletsky, L. V. Kovaleva, S. P. Korsunova, A. M. Kudin, A. I. Mitichkin, A. N. Panova, V. G. Protsenko, K. V. Shakhova, L. N. Shpilinskaya, *Scintillation material on the base of cesium iodide and method for its preparation*, US Patent 5876630, (1999)
- [Wea85] R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 65. Ausgabe, CRC Press Inc., Boca Raton, USA, 1985
- [XCO90] XCOM: Photon cross section database, NIST Standard Reference Database 8 (XGAM), 1990, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Text/XCOM.html>
- [Yui02] Yuichi Hosoi, *Radiation image storage panel and process for reading radiation image information*, Patent Application Publication, Pub. No.: US 2002/0104974 A
- [Zhi01] H. Zhi-yi, W. Yong-sheng, S. Li, X. Xu-rong, *Optical absorption studies on the trapping states of CaS:Eu,Sm*, J. Phys.: Condens. Matter **13** (2001), 3665-3675

- [Zir01] V. Ziraps, *Mollwo-Ivey relations for optical absorption bands of the atomic and F' centres in alkali halides*, Radiation measurements **33** (2001), 779-783
- [Zor03] Yu.V. Zorenko, R.M. Turchak, I.V. Konstantkevych, *Luminescence features of Eu-activated cesium bromide solid solutions*, Functional Materials **10**, No. 1 (2003), 75-79

Danksagung

Ich danke Prof. Dr.-Ing. Heinz von Seggern für die Ermöglichung dieser Arbeit. Besonders hilfreich waren mir seine Ideen und sein großer Erfahrungsschatz auf dem Gebiet der Speicherleuchtstoffe.

Des Weiteren möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Hartmut Fueß für die Übernahme des Korreferates danken.

Prof. Dr. Knüpfer, Dr. Schardt und Dr. Mattern von Siemens Med RVV danke ich für das Zustandekommen des Projektes, auf dem diese Arbeit basiert. Herrn Fuchs möchte ich meinen speziellen Dank für die Zusendung der Proben und den Austausch vieler Ergebnisse aussprechen.

Besonderer Dank gilt Dr. Gabi Schierning für die Opferung Ihrer Zeit in den letzten Zügen meiner Arbeit bis in die Nächte bei Pizza und Radler.

Unvergessen bleibt die Zeit mit Dr. Robert Kolb und Dr. Michael Schlapp, mit denen ich das Büro teilte und die Fahne der Abteilung „Anorganik“ hochhielt. Weitaus mehr als Kollegen sind sie in dieser Zeit geworden und werden es immer bleiben.

Auch meinen Kollegen Dr. Aline Hepp und Frederik Neumann möchte ich danken für die schöne und oft lustige Zeit, die mir auch bei missglückten Experimenten immer wieder Auftrieb gab.

In diesem Zusammenhang möchte ich auch allen weiteren ehemaligen und derzeitigen Kollegen des Fachgebietes „Elektronische Materialeigenschaften“ für die schöne Zeit und die anregenden Diskussionen danken.

Besonders danke ich hier PD Dr. Roland Schmechel, der trotz Wechsels in die Sparte „Organik“ immer ein offenes Ohr hatte, in fachlichen und nichtfachlichen Belangen.

Unserem Elektroniker Bernd Stoll und unserer Chemikerin Sabine Hesse gilt mein großer Dank für ihre Hilfe sowie die Ermöglichung vieler Experimente, aber auch für die gute Arbeitsatmosphäre. Diesbezüglich möchte ich auch unserer Technikerin Gabi Andress danken.

Ich danke meiner Familie, die an mich glaubt und mir den nötigen Halt gibt.

Vor allem möchte ich Eva danken, die immer für mich da ist und mich während meiner Promotionszeit tatkräftig unterstützte und stärkte.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich meine Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln durchgeführt habe.

Rüsselsheim, den 19.10.2005

.....
Jörg Zimmermann

Jörg Zimmermann
Edith-Stein-Str. 2
65428 Rüsselsheim
Tel.: 06142 / 301465
yogi@mondfaehre.de



Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtstag	13.02.1969
Geburtsort	Groß-Gerau
Konfession	evangelisch
Familienstand	verheiratet
Eltern	Nora Zimmermann, geb. Littmann Gerd Zimmermann
Geschwister	Elke Zimmermann

Schulausbildung

1975 – 1979	Grundschule Nordschule Groß-Gerau
1979 – 1981	Förderstufe IGS Ost Groß-Gerau
1981 – 1989	Prälat-Diehl-Gymnasium Groß-Gerau
1989	Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife

Zivildienst

1989 – 1991	Rettungssanitäter beim Roten Kreuz Groß-Gerau
-------------	---

Studium

1991 – 1994	TH Darmstadt, Physik
1994 – 2000	TH/TU Darmstadt, Materialwissenschaft
1994 – 1997	TH/TU Darmstadt, Mineralogie
1996	Vordiplom Materialwissenschaft
1997	Vordiplom Mineralogie
2000	Diplom der Materialwissenschaft Thema: Einfluss von Sauerstoff auf die optischen Eigenschaften des Röntgenspeicherleuchtstoffes BaFBr:Eu

Promotion

2000 – 2005	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Darmstadt im Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften
2005	Promotion